ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

86. BAND, 3. HEFT
MIT 52 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. JUNI 1955)

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
AUG 4 '55

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1955

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. IIb der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCH, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. II., 15. IV., 15. VI., 15. VIII., 15. X. und 15. XII.; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. 80, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währinger Straße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. U 26-5-60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

86. Band / 3. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie.

Seite

Abel, E. Über das Verhalten alkalischer Permanganatlösung 461
Abel, E. Über das System Wasserstoffsuperoxyd, Jod, Jodion. (Kurze Mitt.) 534
Abel, E. Über den Mechanismus des Cyanidverfahrens in der Metallurgie des Goldes. (Kurze Mitt.) 536

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Neuere Untersuchungen über die Dissoziation der starken Elektrolyte.

Von

Otto Redlich*.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 29. April 1955.)

Lieber Herr Professor Abel!

Gedenkend alter Zeiten — besser in dem Punkte, daß ich Ihnen über Ideen und Ergebnisse vortragen und mich geduldiger Anhörung folgender, verständnisvoller Erörterung und freundschaftlicher Beratung erfreuen konnte — möchte ich Ihnen über die neuere Entwicklung eines Problems berichten, das Sie vom Anbeginn Ihrer reichen Tätigkeit stets mit Interesse verfolgt haben, eines Problems, das, früh erkannt, in der Geschichte unserer Wissenschaft eine bedeutsame Rolle gespielt hat und doch eigentlich erst recht spät einer Lösung nahegebracht werden konnte.

Es ist vielleicht nicht allgemein bekannt, daß die Frage der Dissoziation der starken Elektrolyte so alt ist wie die klassische Theorie. *Arrhenius*, die Frühzeit der Theorie beschreibend, erzählte[1] in Chicago: "I came to *van 't Hoff* in 1888. On the way I visited Kiel . . . and then I spoke with *Planck*; he was very much interested in this subject, and he said: 'I agree wholly with you, but there is a difficulty. If I consider the conductivity of copper sulfate, I may calculate how great a part of this salt is dissociated and then this part must conform to the law of equilibrium which was announced by *Guldberg* and *Waage*. The difficulty is that my calculations do not agree with this law.' . . . Then I came to Amsterdam and when I saw *van 't Hoff*, he said: 'The dissociation theory is very good, but can you get it to accord with the law of *Guldberg* and *Waage*? I have calculated the conductivities of potassium chloride; they do not agree.'"

* Adresse: 704 Keeler Avenue, Berkeley 8, California.

[1] *S. Arrhenius*, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 353 (1912).

Die großen Meister nahmen durchaus nicht Anstoß an den seltsamen neuen Ideen der Dissoziationstheorie. Aber daß die vorhandenen Daten mit dem Massenwirkungsgesetz nicht im Einklang waren, haben sie sogleich als eine ernste Schwierigkeit erkannt.

Durch Jahrzehnte ist die Dissoziation der starken Elektrolyte ein wunder Punkt der physikalischen Chemie geblieben. Die Erfolge und die inneren Widersprüche der Elektrolyttheorie haben wesentlich dazu beigetragen, daß unsere Wissenschaft, eine neue Helena, „bewundert viel und viel gescholten" wurde. Vieles ist erklärt worden durch die Theorie der Ionenwechselwirkung, zuerst in unvollkommener Weise vorgeschlagen von einem heute vergessenen Autor[2] und erst 18 Jahre später zur Vollendung gebracht durch *Debye* und *Hückel*. Auf die Dissoziation der mittelstarken Elektrolyte wurde die *Debye-Hückel*sche Theorie zuerst erfolgreich angewendet von *Groß* und *Halpern*[3], *Sherrill* und *Noyes*[4] und *MacInnes*[5]. Aber über die Dissoziation der starken Elektrolyte konnte die Wechselwirkungstheorie nur aussagen, daß die Konzentration der undissoziierten Molekeln unter der Grenze der Feststellbarkeit lag.

Inwieweit die „klassischen" Eigenschaften der Elektrolyte, nämlich alle mit Aktivitätskoeffizient und Leitfähigkeit zusammenhängenden Eigenschaften, zur Ermittlung des Dissoziationsgrades hinreichen, kann man einigermaßen abschätzen. Sowohl Wechselwirkung als auch unvollständige Dissoziation bewirken Abweichungen der klassischen Eigenschaften von den Werten der idealen dissoziierten Lösung. Unvollständige Dissoziation kann daher aus experimentellen Daten durch Eliminierung des Wechselwirkungseffektes abgeleitet werden. Das Verfahren ist zulässig, solange der Dissoziationseffekt größer ist als die Unsicherheit in der theoretischen Berechnung des Wechselwirkungseffektes. Als größenordnungsmäßige Grenze wurde vor mehreren Jahren der Wert $K = 0{,}5$ für die Dissoziationskonstante eines ein-einwertigen Elektrolyten gefunden[6]. Seither haben *Wicke* und *Eigen*[7], einer Idee *Bagchis*[8] folgend, die Voraussage des Wechselwirkungseffektes durch Berücksichtigung des Eigenvolumens der Ionen in der Ionenatmosphäre verbessert. Die Grenze für die Bestimmbarkeit der Dissoziationskonstante auf Grund klassischer Eigenschaften wird daher etwas höher anzusetzen sein. Für eine neue Abschätzung liegen noch nicht genügende Erfahrungen vor.

Wenn wir aber die Dissoziation der starken Elektrolyte untersuchen

[2] *R. Malmström*, Z. Elektrochem. **11**, 797 (1905).
[3] *P. Groß* und *O. Halpern*, Physik. Z. **25**, 393 (1924).
[4] *M. S. Sherrill* und *A. A. Noyes*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1861 (1926).
[5] *D. MacInnes*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2068 (1926).
[6] *O. Redlich*, Chem. Rev. **39**, 333 (1946).
[7] *E. Wicke* und *M. Eigen*, Z. Elektrochem. **57**, 319 (1953); J. Physic. Chem. **58**, 702 (1954).
[8] *S. N. Bagchi*, J. Indian Chem. Soc. **27**, 199 (1950).

wollen, müssen wir andere Eigenschaften heranziehen. Was wir wünschen, ist eine Eigenschaft, die für eine Molekel oder ein Ion charakteristisch ist und nicht merklich durch die Umgebung der Molekel oder des Ions beeinflußt wird. Die Sonde, mit der wir das Innere der Molekel prüfen können, ist das elektromagnetische Wechselfeld. Es sind optische Eigenschaften im weiteren Sinn, die uns das Vorhandensein einer Molekel oder eines Ions klar und eindeutig anzeigen.

Die Absorption des Lichtes wurde schon im Jahre 1909 von *Lewis*[9] und von *Bjerrum*[10] als eine Eigenschaft erkannt, welche uns Aufschlüsse über den Molekularzustand der Elektrolyte geben kann. Später hat *Hantzsch*[11] diese Idee nachdrücklich vertreten. Aber die Ergebnisse von *Halban* und *Eisenbrand*[12] waren doch nicht recht befriedigend[13], obwohl diese Autoren die Meßtechnik mit außerordentlicher Sorgfalt vervollkommnet hatten. Spätere Messungen von *Dalmon*[14] geben mehr Aufschluß. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet sind wünschenswert.

Die Intensität einer Ramanlinie ist aus mehreren Gründen ein ausgezeichnetes Maß der Konzentration einer Molekel oder eines Ions. Ramanlinien sind charakteristisch für eine bestimmte Molekelgattung. Sie können zweifelsfrei zugeordnet werden, solange verhältnismäßig einfache Molekeln und Ionen in Betracht kommen. Vor allem aber ist die Intensität einer Ramanlinie wirklich eine molekulare Eigenschaft, nach allen Erfahrungen unabhängig von der Umgebung der Molekel und daher ein korrektes Maß der Konzentration. Ältere Messungen der Intensität einer Nitratlinie in dem Spektrum der Salpetersäure[15, 16] geben nur qualitative Aufschlüsse[13], hauptsächlich deswegen, weil diese Messungen auf die Säure beschränkt waren und keine brauchbare Kalibrierungsbeziehung zwischen der gemessenen Intensität und der Konzentration des Nitrations zur Verfügung stellten. Eine Erörterung des Problems[13] im Jahre 1936 führte zu dem Vorschlage, die Kalibrierung mit Hilfe von Natriumnitratlösungen vorzunehmen und gleichzeitig die Fehler der photographischen Intensitätsmessung dadurch zu verringern, daß für jede Säurelösung jene Salzlösung aufgesucht wird, deren Nitratlinie gleiche Intensität zeigt. Da die Salzlösung vollständig dissoziiert ist, ist die Salzkonzentration gleich der Ionenkonzentration in der Säurelösung.

---

[9] *G. N. Lewis*, Z. physik. Chem. **70**, 212 (1909); Science **30**, 1 (1909).
[10] *N. Bjerrum*, Z. anorg. Chem. **63**, 140 (1909).
[11] *A. Hantzsch*, Z. physik. Chem. **134**, 406 (1928).
[12] *H. von Halban* und *J. Eisenbrand*, Z. physik. Chem. **132**, 401, 433 (1928).
[13] *O. Redlich* und *P. Rosenfeld*, Mh. Chem. **67**, 223 (1936); S. B. Wien, Akad. Wiss., Abt. II b **145**, 87 (1936).
[14] *R. Dalmon*, C. r. acad. sci., Paris **207**, 473 (1938); **209**, 413 (1939).
[15] *I. R. Rao*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **127**, 279 (1930).
[16] *J. Chédin*, Ann. chim. (11) **8**, 243 (1937).

Diese Methode wurde einige Jahre nachher zur Bestimmung der Dissoziation der Salpetersäure verwendet[17, 18]. Auch die Dissoziation der Überchlorsäure wurde gemessen[19]. Ein charakteristischer Unterschied der beiden Säuren fiel sogleich auf. Überchlorsäure ist bis zu den höchsten Konzentrationen stark dissoziiert. Für kleine Konzentrationen von Wasser in der Säure ist die Ionenkonzentration nicht viel kleiner als die stöchiometrische Wasserkonzentration. Mit anderen Worten, Wasser dissoziiert weitgehend in Überchlorsäure nach der Gleichung

$$H_2O + HClO_4 = H_3O^+ + ClO_4^-.$$

Salpetersäure verhält sich ganz anders. Eine Lösung von der Zusammensetzung des Monohydrats $HNO_3 \cdot H_2O$ ist nur sehr wenig dissoziiert und in höheren Konzentrationen ist die Säure praktisch undissoziiert. Es ist offenbar das Monohydrat, welches die Rolle der undissoziierten Molekel, der *aci*-Form von *Hantzsch*, spielt. In dem Lösungsbereich zwischen Monohydrat und absoluter Säure (50 bis 100 Molprozent Säure) besteht nach Messungen im Ultrarot von *Dalmon* und *Freymann*[20] ein Gleichgewicht zwischen Monohydrat und Dimer, in Einklang mit einer Voraussage von *Hantzsch* und seinen Mitarbeitern[21], die auch die charakteristischen Unterschiede in dem Molekularzustand der Salpetersäure und der Überchlorsäure erkannt hatten.

Für Salpetersäure konnte die thermodynamische Dissoziationskonstante K aus den Messungen des Dissoziationsgrades α abgeleitet werden. Sie ist durch die Aktivität a der Säure in der üblichen Definition, die Konzentration c (Mol/l) und den Aktivitätskoeffizient β der undissoziierten Säure gemäß

$$K\beta = a/[(1 - \alpha)\, c]$$

gegeben. Die Größe β wird wie üblich durch die Festsetzung $\lim \beta = 1$ für $c = 0$ normiert. Extrapolation der gemessenen Größe $\log (K\beta)$ gibt K. Wir fanden für Salpetersäure $K = 21$ mit einer etwas optimistischen Fehlergrenze ± 4.

In diesen Ergebnissen konnte man nicht mehr als den ersten Anfang einer gründlichen Untersuchung der Dissoziationsfrage sehen. Die erreichte Genauigkeit war keineswegs befriedigend. Die photographische Platte ist ein so unvollkommenes Hilfsmittel für die Messung der Intensität schwacher Linien, daß sogar die Methode der Vergleichung

[17] *N. R. Rao*, Indian J. Physics **15**, 185 (1941).

[18] *O. Redlich* und *J. Bigeleisen*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1883 (1943).

[19] *O. Redlich*, *E. K. Holt* und *J. Bigeleisen*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 13 (1944).

[20] *R. Dalmon* und *R. Freymann*, C. r. acad. sci., Paris **211**, 472 (1940).

[21] *A. Hantzsch* und *F. Dürigen*, Z. physik. Chem. **134**, 413 (1928); **136**, 1 (1928); Ser. A **144**, 153 (1929). — *A. Hantzsch* und *A. Weißberger*, ebenda **125**, 254 (1927).

gleicher Intensitäten noch mit großen Fehlern behaftet ist. Die Entwicklung der photoelektrischen Zellen mit innerer Verstärkung (photomultiplier cells) eröffnete die Möglichkeit eines bedeutenden Fortschrittes. Der Vorteil dieser Zellen liegt nicht nur in ihrer außerordentlich hohen Empfindlichkeit, sondern insbesondere auch in ihrer linearen Charakteristik. Erst mit ihrer Hilfe konnte das Problem der Integration der Intensität über die volle Breite einer Ramanlinie in zufriedenstellender Weise gelöst werden. Von den aufschlußreichen Untersuchungen, die *T. F. Young* und seine Mitarbeiter an der University of Chicago mit Hilfe der Photozelle ausführten, ist bisher nur ein kurzer Bericht über Schwefelsäure[22] veröffentlicht worden. Er gibt eine vollständige und einwandfreie Beschreibung der ersten und zweiten Dissoziation in dem ganzen Konzentrationsbereiche.

Eine neue, vielversprechende Methode ist in den letzten Jahren auf der Messung kernmagnetischer Resonanzfrequenzen aufgebaut worden. Die magnetischen Momente des Protons und anderer Kerne sind von solcher Größe, daß in einem starken permanenten Magnetfeld (3000 bis 10000 Gauß) Resonanzabsorption von einem zum permanenten Feld senkrechten Wechselfeld bei einer bequem zugänglichen Frequenz (Kurzwellenbereich) erzielt werden kann. Die Methoden, die *Bloch* und *Purcell* zunächst zur Messung kernmagnetischer Momente entwickelt haben, können auch zur Bestimmung des inneren, auf einen Kern wirkenden Magnetfeldes verwendet werden. Dieses innere Feld ist etwas schwächer als das äußere permanente Magnetfeld, weil die Elektronen in der Nachbarschaft des beobachteten Kernes das angelegte Feld ein wenig abschirmen.

Der Abschirmeffekt ist eine echte molekulare Eigenschaft. Er hängt von der Natur der Molekel ab, im besonderen von den Bindungen in der Nähe des beobachteten Kernes. Die Differenzen der Abschirmeffekte für ein Proton in verschiedenen Molekeln sind von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-5} des angelegten permanenten Feldes. Unter günstigen Verhältnissen kann eine Meßgenauigkeit von etwa 10^{-7} des angelegten Feldes erzielt werden. Die Messung solcher Differenzen („shifts" oder Verschiebungen der Resonanzfeldstärke bei konstant gehaltener Wechselfeldfrequenz) zeigt uns an, in welcher Molekelgattung sich ein Kern befindet. Auf diese Art kann die Konzentration einer bestimmten Molekelgattung in einer Lösung ermittelt werden. Für die Verläßlichkeit der Methode ist es von Bedeutung, daß der Einfluß des Mediums außerhalb der Molekel klein ist und daß eine entsprechende Korrektur dieses Einflusses von der Suszeptibilität der Lösung abgeleitet werden kann.

Die Bedeutung der kernmagnetischen Resonanz für die Untersuchung

---

[22] *T. F. Young*, Record Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Libr.) **12**, 81 (1951).

des Molekularzustandes von Elektrolyten ist von *Masuda* und *Kanda*[23] und von *Gutowsky* und *Saika*[24] erkannt worden. *Masuda* und *Kanda* bestimmten die Verschiebung der Resonanzfeldstärke des Stickstoffkernes in Salpetersäure und des Halogenkernes in Überchlorsäure und Halogenwasserstoffsäuren. *Gutowsky* und *Saika* maßen die Verschiebung für das Proton in verschiedenen Säuren und Basen. Wir haben die Messung der Protonverschiebung in Salpetersäure und Überchlorsäure über den ganzen Konzentrationsbereich ausgedehnt[25] und die Proton- und Fluorverschiebung in Trifluoressigsäure[26] bestimmt. Die unmittelbaren Messungsergebnisse sind, soweit eine Überdeckung vorliegt, in ganz befriedigender Übereinstimmung.

Die Form der Verschiebungskurven für Salpetersäure und Trifluoressigsäure zeigt in der Tat an, daß kernmagnetische Resonanz in dem Bereich von 50 bis 100 Molprozent Säure nur zwischen zwei Molekelgattungen unterscheidet. Sie sind für beide Säuren als Monohydrat und Dimer zu deuten. Zwischen 0 und 50 Molprozent sind aber (mindestens) drei Molekelgattungen vorhanden, die offenbar als Wasser, Ionen und undissoziiertes Monohydrat zu deuten sind. Für beide Säuren ist der Unterschied in der Kurvenform in den beiden Bereichen durchaus charakteristisch. Die Verschiebungskurve für Überchlorsäure zeigt jedoch an, daß drei Molekelgattungen im *ganzen* Konzentrationsbereich existieren, wiederum im Einklang mit den früheren Beobachtungen.

In einer Diskussion unserer Ergebnisse für Salpetersäure und Überchlorsäure (Symposium on Solutions of Electrolytes, Division of Physical and Inorganic Chemistry, American Chemical Society, Yale University, Juni 1954) überraschte mich mein Freund Professor *T. F. Young* mit dem in Abb. 1 wiedergegebenen Diagramm. Es stellt die Dissoziationsgrade der Salpetersäure dar, die aus unseren Messungen der kernmagnetischen Resonanz und aus den photoelektrischen Messungen von *Young* und seinen Mitarbeitern[27] folgen. Die Übereinstimmung läßt wirklich nichts zu wünschen übrig.

Für die Dissoziationskonstanten wurden die folgenden Werte aus den kernmagnetischen Resonanzmessungen abgeleitet:

Salpetersäure	22
Überchlorsäure	38
Trifluoressigsäure	1,8

Bei der Übereinstimmung des Wertes für Salpetersäure mit dem alten Wert 21 hat der Zufall mitgespielt. Trifluoressigsäure ist, wie zu erwarten,

[23] *Y. Masuda* und *T. Kanda*, J. Physic. Soc. Japan **8**, 432 (1953); **9**, 82 (1954).
[24] *H. S. Gutowsky* und *A. Saika*, J. Chem. Physics **21**, 1688 (1953).
[25] *G. C. Hood, O. Redlich* und *C. A. Reilly*, J. Chem. Physics **22**, 2067 (1954).
[26] *G. C. Hood, O. Redlich* und *C. A. Reilly*, J. Chem. Physics (im Druck).
[27] *T. F. Young, L. F. Maranville, H. M. Smith* und *A. Krawetz*, Unveröffentlichte Messungen.

keine sehr starke Säure, aber doch außerhalb des Bereiches, der den klassischen Methoden zugänglich ist. Der verhältnismäßig niedrige Wert für Überchlorsäure ist auf den ersten Blick überraschend. In Wirklichkeit besteht gar kein Widerspruch mit unseren allgemeinen Erfahrungen. Überchlorsäure ist eine besonders starke Säure, weil die weitgehende Dissoziation bis zu sehr hohen Konzentrationen anhält; das drückt sich in einem rapiden Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten der un-

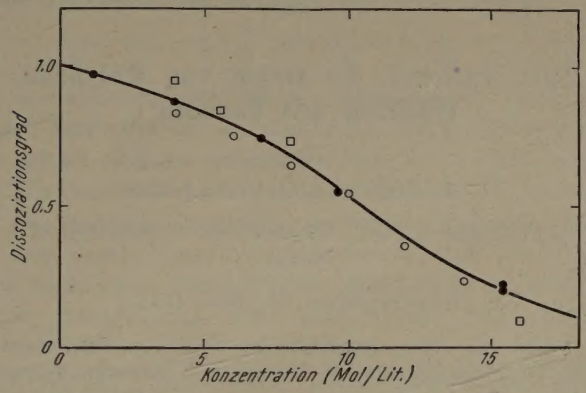


Abb. 1. Dissoziationsgrad der Salpetersäure. □ und ○: Kernmagnetische Resonanz (*Hood, Redlich* und *Reilly*). •: Ramanintensität (*Young, Maranville* und *Smith*).

dissoziierten Molekel mit wachsender Konzentration aus. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der Dissoziationskonstanten von Salpetersäure und Überchlorsäure bedeutet nur, daß die Unterschiede bei mäßigen Konzentrationen nicht groß sind.

Viele Aufgaben sind noch auf dem Gebiete der Dissoziation der starken Elektrolyte zu lösen. Nachprüfung mit höherer Genauigkeit, Ausdehnung auf andere Elektrolyte und Entwicklung anderer, unabhängiger Meßmethoden sind wünschenswert und notwendig. Immerhin hat der Fortschritt der letzten 20 Jahre dazu geführt, daß die Frage der Dissoziation nicht mehr ein Gegenstand willkürlicher Annahmen und Spekulationen, sondern ein Problem ordentlicher Messung ist.

Daß ich über einige Untersuchungen auf diesem Gebiet berichten kann, verdanke ich der sachkundigen und eifrigen Mitarbeit der Herren *P. Rosenfeld, J. Bigeleisen, E. K. Holt, G. C. Hood* und *C. A. Reilly*.

Ich wüßte keine bessere Gelegenheit, lieber Herr Professor *Abel*, Ihnen meine herzlichen Wünsche auszudrücken und meine aufrichtige Verbundenheit darzutun, als einen Bericht über Fortschritte in einem Gebiet der physikalischen Chemie. Es ist ja jedem Ihrer Freunde klar, was Sie bis zum heutigen Tage jung erhalten hat: die Freude an unserer Wissenschaft.

Zum Nachweis der Oxyde von Molybdän, Wolfram und Vanadin*.

Von

F. Feigl und **Cl. Costa Neto.**

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil.

(Eingelangt am 26. März 1955.)

Es wird eine sehr empfindliche Reaktion zum Nachweis der Oxyde des Molybdäns, Wolframs und Vanadins angegeben. Sie beruht auf der Abscheidung von braunem Thallium(III)-oxydhydrat, aus ammoniakalischer Lösung von Thallium(I)-salzen auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und den oben genannten Oxyden, die hiebei als Katalysatoren wirken.

Die Nachweisbarkeit von Stoffen durch eine von ihnen bewirkte Beschleunigung chemischer Umsetzungen ist erst in neuerer Zeit beachtet worden, obwohl folgende charakteristische Effekte seit langem bekannt sind: Katalytische Wirkungen sind auf bestimmte Reaktionssysteme beschränkt und können von minimalen Stoffmengen ausgehen. Erst durch die von der Tüpfelanalyse propagierte Heranziehung aller Möglichkeiten zur Erreichung spezifischer, selektiver und empfindlicher Nachweise ist die diesbezügliche Bedeutung von Katalysenreaktionen in das richtige Licht gestellt worden. Seit der 1931 erfolgten Vorlage von einschlägigen Beispielen[1] wurde der Verwendung von Katalysenreaktionen in der qualitativen Analyse die verdiente Aufmerksamkeit zugewendet. Die dadurch gewonnene, sehr erhebliche Bereicherung an Verfahren der Mikroanalyse und der Spurensuche zeigt eine von *West* (1951) verfaßte Literaturübersicht[2].

Eines der ersten und eindrucksvollsten Beispiele für die analytische Leistungsfähigkeit von Katalysenreaktionen beruht auf einer klassischen

* Herrn Prof. Dr. *Emil Abel*, dem österreichischen Altmeister der Katalysenforschung, zum 80. Geburtstag.

[1] *F. Feigl*, Angew. Chem. **44**, 731 (1931).

[2] *Ph. W. West*, Analyt. Chemistry **23**, 176 (1951).

Untersuchung von *Abel*[3] über den Einfluß von Molybdat auf die Umsetzung zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Natriumthiosulfat in schwach essigsaurer Lösung. *Abel* hat gefunden, daß die bekannte, zu Tetrathionat führende Redoxreaktion

$$2\ S_2O_3^{-2} + H_2O_2 + 2\ H^+ \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2\ H_2O \qquad (1)$$

bei Gegenwart selbst minimaler Mengen Molybdat nicht eintritt; an ihrer Stelle kommt es zur Bildung von Sulfat gemäß

$$S_2O_3^{-2} + 4\ H_2O_2 \rightarrow 2\ SO_4^{-2} + 2\ H^+ + 3\ H_2O. \qquad (2)$$

Demnach beschleunigt Molybdat die Umsetzung (2), die ohne Katalysator in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung nur zu einem so geringen Ausmaße erfolgt, daß sie praktisch neben dem Ablauf von (1) nicht ins Gewicht fällt (in alkalischer Lösung wird Thiosulfat durch Wasserstoffsuperoxyd bekanntlich quantitativ zu Sulfat oxydiert). Die katalytische Wirkung von MoO_4^{-2}-Ionen beruht darauf, daß sie mit Wasserstoffsuperoxyd momentan Permolybdat (MoO_5^{-2})-Ionen bilden, die ihrerseits unter Rückbildung von MoO_4^{-2}-Ionen mit Natriumthiosulfat schneller reagieren als Wasserstoffsuperoxyd. Es übernehmen demnach die ständig regenerierten MoO_5^{-2}-Ionen die Oxydation von Thiosulfat zu Sulfat, was ein klares Beispiel von Zwischenreaktionskatalyse ist.

Bei organischen Reagenzien ist die wichtige Regel erkannt worden, daß deren Wirksamkeit stets auf bestimmte Atomgruppen zurückzuführen ist[4]. Die sinngemäße Übertragung dieser Regel auf die in der Permolybdänsäure enthaltene OOH-Gruppe ließ erwarten, daß die katalytische Beschleunigung von (2) nicht nur von Molybdat, sondern von allen Metallsalzen herbeigeführt wird, die mit Wasserstoffsuperoxyd Peroxoverbindungen bilden. Tatsächlich konnte gezeigt werden[1], daß die von *Abel* verwendete Lösung, die $Na_2S_2O_3$-H_2O_2-$BaCl_2$ und verdünnte Essigsäure enthält, auf Zusatz von WO_4^{-2}, VO_3^{-1}, Zr^{+4}, Ti^{+4} und Th^{+4}-Ionen sofortige Abscheidung von Bariumsulfat zeigt. Dieser Effekt ist noch bei Verdünnungen 1 : 2000000 bis 1 : 8000000 wahrnehmbar. Später haben *Komarowsky* und *Schapiro*[5] gezeigt, daß auch Niobate und Tantalate, die gleichfalls Perverbindungen bilden, in analoger Weise wirksam sind; ihr Nachweis gelingt sogar noch bei Verdünnungen von 1 : 20000000 bzw. 1 : 10000000. Eine größere Empfindlichkeit bei chemischen Nachweisen ist bisher lediglich bei einem von *Krumholz*

[3] *E. Abel*, Mh. Chem. **34**, 821 (1913); Z. Elektrochem. **19**, 480 (1913).

[4] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, Kap. VI. N. Y. 1949.

[5] *A. S. Komarowsky* und *M. Schapiro*, Mikrochim. Acta [Wien] **3**, 144 (1938).

und *Watzek*[6] beschriebenen Goldnachweis erreicht worden, der gleichfalls auf der Verwertung einer Katalysenreaktion beruht.

Ein Vergleich der Umsetzungen (1) und (2) zeigt, daß durch Persäurebildner die Oxydationswirkung von Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung erhöht wird, da ja Sulfat das aus Thiosulfat maximal erreichbare Oxydationsprodukt ist. Es war deshalb naheliegend, zu erwarten, daß eine Aktivierung von Wasserstoffsuperoxyd durch Persäurebildner auch bei anderen Redoxreaktionen erfolgen könne, darunter bei solchen, die zu farbigen Reaktionsprodukten führen. Einschlägige Versuche waren von Interesse, um zu einer in der Tüpfelanalyse anwendbaren Farbreaktion für Persäurebildner zu gelangen.

Es wurde gefunden, daß essigsaure Lösungen von α- und β-Naphthylamin sowie von o-Phenylendiamin durch Wasserstoffsuperoxyd langsam zu braunvioletten bzw. braungelben (wahrscheinlich chinoiden) Produkten oxydiert werden und hierbei sämtliche oben angeführte Persäurebildner als Katalysatoren fungieren. Die katalytischen Effekte sind bei Vereinigung von Tropfen der erforderlichen Lösungen deutlich erkennbar, und darauf beruhende Nachweise besitzen Erfassungsgrenzen von etwa 0,5 γ der Persäurebildner. Trotzdem sind diese Nachweise nicht befriedigend, denn sie haben den (auch bei der *Abel*-Reaktion bestehenden) Nachteil, nur bei völliger Abwesenheit von Eisen eindeutig zu sein. Es aktivieren nämlich Eisen(II)- und Eisen(III)-salze in essigsaurer Lösung gleichfalls Wasserstoffsuperoxyd. Nach unseren Beobachtungen liegt die Grenze der Aktivierung etwa bei den gleichen Verdünnungen wie bei Persäurebildnern. Versuche, die von Eisensalzen stammende Beeinträchtigung durch Änderung des pH sowie durch Maskierung mit Alkalifluorid auszuschalten, haben nicht zum Ziele geführt, weil auch die Bildung von Persäuren durch überschüssiges Fluorid aufgehoben wird[7]. Es mußte deshalb versucht werden, die Aktivierung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalisches Milieu zu verlagern, weil dann die Abwesenheit von Eisen gewährleistet ist. Damit wird allerdings infolge der Abscheidung der Hydroxyde von Titan, Zirkon und Thorium die Auswertung der katalytischen Wirkung auf Molybdat, Wolframat und Vanadat beschränkt, weil nur diese Verbindungen in alkalischer Lösung verbleiben. Vom Standpunkt einer größtmöglichen Selektivität von chemischen Nachweisen ist diese Beschränkung ein Vorteil.

Versuche zur Auffindung von analytisch verwertbaren katalytischen Wirkungen von Persäurebildnern in ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung haben zunächst bei gewissen Farbstoffindikatoren zum Ziele geführt. Beispielsweise bleiben ammoniakalische Lösungen von

---

[6] *P. Krumholz* und *H. Watzek*, Mikrochim. Acta [Wien] **2**, 80 (1937).
[7] *F. Feigl*, Analyt. Chim. Acta **2**, 397 (1948).

Phenolphthalein, Thymolphthalein, Methylorange und Tropäolin 000, denen Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wird, auch bei längerer Erwärmung unverändert, während Zusatz von Molybdat, Wolframat oder Vanadat schnell eine Entfärbung herbeiführt. Wir erreichen demnach durch die Aktivierung den gleichen Effekt wie durch ätzalkalische Wasserstoffsuperoxydlösungen, welche Lösungen von Farbstoffindikatoren bei Erwärmung fast augenblicklich entfärben. Die Aktivierung von Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischen Farbstofflösungen ist zwar sehr deutlich, doch ist die Empfindlichkeit für mikroanalytische Zwecke nicht völlig befriedigend. Immerhin zeigt das Verhalten der genannten Farbstoffindikatoren, daß es prinzipiell möglich ist, Persäurebildner auch in ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung durch ihre katalytische Wirkung nachzuweisen. Es war daher naheliegend, nach Verbindungen zu suchen, die lediglich in ätzalkalischer, nicht jedoch in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd zu farbigen Produkten oxydierbar sind. Wir fanden, daß diese Bedingungen in sehr befriedigender Weise durch Thallium(I)-salze erfüllt werden.

Werden Lösungen von Thallium(I)-salzen mit Lauge alkalisiert (wobei wegen der Löslichkeit von TlOH keine Veränderung erfolgt) und hierauf Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt, so wird augenblicklich braunes Thallium(III)-oxydhydrat abgeschieden. In ammoniakalischer Lösung von Thallium(I)-salzen tritt obige Reaktion nicht ein; sie bleiben auch bei Erwärmung völlig unverändert. Fügt man jedoch Alkalimolybdat, -wolframat oder -vanadat hinzu, so wird Thallium(III)-oxydhydrat abgeschieden. Dieser Effekt wird noch von so kleinen Mengen der genannten Persäurebildner ausgelöst, daß sich darauf ein empfindlicher Tüpfelnachweis begründen läßt. Zur Feststellung der Empfindlichkeit wurde von Lösungen der Ammoniumsalze dieser Metallsäuren ausgegangen.

Arbeitsweise: Auf einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Probelösung mit je einem Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und ammoniakalischer Thallonitratlösung vereinigt. Ein schokoladefarbener Niederschlag oder eine Braunfärbung zeigt das Vorliegen von Persäurebildnern an. Bei Mengen über 1 γ ist ein positiver Ausfall der Reaktion sofort wahrnehmbar. Bei größerer Verdünnung ist 2 bis 5 Min. zuzuwarten.

Erfassungsgrenzen: 0,05 γ Molybdän (Wolfram, Vanadium).

Grenzverdünnung: 1:1000,000.

Reagenzien: 1. 2%ige Lösung von Thallonitrat in 2 n Ammoniak.
2. 3%iges Wasserstoffsuperoxyd.

Der oben beschriebene Nachweis von Molybdän, Wolfram und Vanadin kann zur Lösung folgender analytischer Aufgaben herangezogen werden:

1. *Prüfung auf Molybdän, Wolfram und Vanadin in einem Oxydgemisch.*

Die Probe wird mit überschüssigem 2 n Ammoniak in der Wärme digeriert

und ein Tropfen des Filtrats oder Zentrifugats mit einem Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und ammoniakal. Thalliumlösung vereinigt.

2. Prüfung auf Molybdän, Wolfram und Vanadin im Gemisch mit anderen aus saurer Lösung fällbaren Schwermetallsulfiden.

Die Probe wird mit überschüssigem Schwefelammonium erwärmt (Bildung von wasserlöslichen Sulfosalzen) und ein Tropfen des sulfalkalischen Filtrats (Zentrifugats) in einem Mikrotiegel verdampft. Der Trockenrückstand wird schwach geglüht und hierauf je ein Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und ammoniakalische Thallonitratlösung zugesetzt.

3. Prüfung auf Scheelit.

In einem Mikrotiegel wird eine kleine Menge der gepulverten Probe mit Salzsäure zur Trockene verdampft (Freilegung von Wolframsäure). Zum Trockenrückstand wird je ein Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und ammoniakalische Thallonitratlösung zugesetzt.

4. Prüfung auf Molybdänglanz.

In einem Mikrotiegel wird eine kleine Menge der gepulverten Probe mit konz. Salpetersäure zur Trockene verdampft und der Rückstand schwach geglüht. Weitere Behandlung wie bei 3.

5. Prüfung des Verhaltens von Wolframtrioxyd und Scheelit bei Sinterung mit Kaliumsulfat.

Wird Wolframtrioxyd oder Scheelit in einem Porzellantiegel mit überschüssigem Kaliumsulfat gesintert, so erfolgt quantitative Überführung des Wolframs in Kaliumwolframat, das wasserlöslich ist. Die klare wässerige Lösung zeigt positiven Ausfall der hier beschriebenen Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd und Thallonitrat.

Molybdäntrioxyd und Molybdate verhalten sich in gleicher Weise.

Es ist wahrscheinlich, daß der hier beschriebene katalytische Nachweis von Persäurebildnern für weitere analytische Fragen der Gesteins- und Materialprüfung nützlich sein kann. Über einen hiehergehörigen neuen empfindlichen Nachweis von Uran wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

Wir danken an dieser Stelle Frl. *I. D. Raacke* für ihre Mitarbeit und dem Conselho Nacional de Pesquisas für die uns gewährte Förderung.

Zur Kenntnis der Kjeldahl-Reaktion III*, [1, 2].

Von

Georg-Maria Schwab und **Stavros Caramanos** [3].

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München.

(Eingelangt am 28. März 1955.)

Chromatographische Versuche zeigen, daß die Zwischenprodukte der Kjeldahlisierung des Anilins mit denen der Anilinschwarz-Bildung verwandt sind. Die Elementaranalyse von Polymerisationsprodukten dieser Zwischenstoffe weist darauf hin, daß es sich um sulfonierte Oxyemeraldine handelt. Kinetische Versuche und Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß alle diese Zwischenstufen erst durchlaufen werden, nachdem Anilin zu Sulfanilsäure sulfoniert worden ist, wobei ein der weiteren Oxydation vorgelagertes Gleichgewicht erreicht wird.

Einleitung.

In einer früheren Untersuchung[1] war festgestellt worden, daß die Kjeldahlisierung des Anilins zwar eine Reaktion erster Ordnung ist, daß aber die Geschwindigkeitskonstante ihrerseits von der Anfangskonzentration abhängig ist. Dies beruht nicht auf einem Einfluß der Reaktionsprodukte (Ammoniumsulfat), sondern sichtlich der Zwischenprodukte. Es wurde vermutet, daß eine Reihe von oxydativ wirkenden Zwischenstoffen, etwa Sulfonsäuren, von während längerer Zeiten konstanter Gesamtkonzentration Träger der Reaktion sind. Eine Stütze fand diese Auffassung in einer späteren Untersuchung[2] der Kjeldahlisierung des Harnstoffes, wo tatsächlich Amino- und Iminosulfonsäure als Beschleuniger und als Zwischenstufen nachgewiesen wurden. Die Stütze ist allerdings nur indirekt, weil ja beim Harnstoff keine Oxydation

* *Emil Abel* zum 80. Geburtstag zugeeignet.

[1] *G.-M. Schwab* und *E. Schwab-Agallidis*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 803 (1951).

[2] *G.-M. Schwab* und *E. Schwab-Agallidis*, Angew. Chem. **65**, 418 (1951).

[3] Dissertation Universität München (1954).

stattfindet. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit weitere Aufschlüsse über die Zwischenstufen der Kjeldahlisierung des Anilins angestrebt.

Wir haben drei Wege eingeschlagen, die in verschiedene Richtungen führten. Einmal wurde auf chromatographischem Weg eine Identifizierung der Zwischenstufen der Reaktion mit denen anderer, verwandter Reaktionen erreicht. Zweitens wurden durch Elementaranalyse intermediärer Produkte Hinweise auf die Konstitution der reaktionsbeschleunigenden Zwischenstoffe gewonnen, und drittens wurde durch kinetische Messungen ein vorgelagerter Reaktionsschritt festgelegt.

Chromatographische Befunde.

Um dem Verlauf der Oxydation des Anilins durch Schwefelsäure näherzukommen, versucht man zweckmäßig, diese mit einer chemisch besser erforschten Oxydationsreaktion zu vergleichen. Eine solche liegt in der Chromsäureoxydation des Anilins vor, die letzten Endes zu Anilinschwarz führt und für die *Willstätter*[4] und *Green*[5] eine Reihe von wahrscheinlichen Zwischenprodukten angegeben haben, die dadurch gekennzeichnet sind, daß eine Reihe chinoider und benzoider Sechsringe durch Stickstoffatome in Parastellung verknüpft ist. Die Annahme lag nahe, daß ähnliche Zwischenstoffe, jedoch in sulfonierter Form, bei der *Kjeldahl*-Reaktion durchschritten werden. Chromatographiert man nun an Aluminiumoxyd die wäßrige Lösung, die durch Oxydation von Anilin in verdünnter Schwefelsäure mit einer unzureichenden Menge von Kaliumdichromat entsteht, und wäscht mit Wasser nach, so entsteht ein schmales blauviolettes und darunter ein rosa gefärbtes Band. Die Chromatographie der Kjeldahlisierungslösungen, die nach Reaktionszeiten von 5 bis 20 Min. abgeschreckt worden sind, gelingt natürlich nicht direkt, weil konzentrierte Schwefelsäure das Aluminiumoxyd zerstört. Sie gelingt auch nicht durch Verdünnen mit Wasser, weil dabei ein brauner Niederschlag entsteht. Sie gelingt aber durch Verdünnen mit Eisessig; beim Chromatographieren und Entwickeln mit Eisessig entstehen nun auch hier das blaue und das rosa gefärbte Band. Auch das Filtrat der mit Wasser verdünnten Lösungen gibt dasselbe Chromatogramm. Das gleiche Chromatogramm erhält man auch aus einer Mischung von einer verdünnten *Kjeldahl*-Lösung mit einer Anilin-Chromsäure-Lösung, mit dem Unterschied, daß (wohl wegen der nachträglichen Einwirkung der Chromsäure auf das noch nicht kjeldahlisierte Anilin) innerhalb des rosa Streifens ein dunklerer Ring entsteht. Diese Versuche zeigen, daß

[4] *R. Willstätter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2665 (1907); **42**, 2147, 4118 (1909); **43**, 2972 (1910).

[5] *A. G. Green*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2570 (1901); J. Chem. Soc. London **97**, 2388 (1899).

auch bei der Kjeldahlisierung des Anilins ähnliche kettenförmige Zwischenstoffe entstehen, wie bei der Bildung des Anilinschwarzes. Es erscheint wahrscheinlich, daß diese in der *Kjeldahl*-Lösung erst durch Hydrolyse bzw. Acetolyse beim Verdünnen aus den ursprünglich sulfonierten Kettenmolekeln entstehen.

Ein weiterer chromatographischer Befund, der im späteren Zusammenhang von Bedeutung sein wird, ist der folgende: An dem schwefelsäurefesten Polyamidpapier Schleicher & Schüll Selecta 1001 ist eine direkte Chromatographie konzentriert schwefelsaurer Lösungen unter Entwicklung mit Schwefelsäure möglich. Die hierbei nach unvollständiger Kjeldahlisierung von Anilin erhaltenen Chromatogramme sind nun vollkommen identisch mit denjenigen, die man nach unvollständiger Kjeldahlisierung von Sulfanilsäure erhält.

Elementaranalyse.

Einen weiteren Hinweis auf die Konstitution der Zwischenstoffe gibt der folgende Befund: Es wurde oben erwähnt, daß beim Verdünnen einer *Kjeldahl*-Lösung mit Wasser ein Niederschlag entsteht (ebenso auch mit Methanol und Aceton). Wir haben diesen Niederschlag nach verschiedenen Reaktionzeiten zwischen 5 Min. und 90 Min. (bei einer Reaktionstemperatur von 280° C) abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Es zeigt sich, daß seine Menge während der ersten halben Stunde zunimmt, um nach 35 Min. einen konstanten Endwert von 9 mg je cm^3 einer 0,4 M Anilinlösung in Schwefelsäure zu erreichen (diese Lösung enthält 37 mg Anilin je cm^3). Offensichtlich handelt es sich um ein Nebenprodukt, das erst in den spätesten Stadien der Reaktion, wenn die Lösung wieder klar wird, verzehrt wird. Wir stellten zwei größere Proben dieses Niederschlages her, die eine nach 15 bis 20 Min., die andere nach 60 Min. Reaktion. Von beiden wurde eine Elementaranalyse ausgeführt. Das Ergebnis gibt die Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1.

%	Nach 15 Min.	Nach 60 Min.	Berechnet
C	49,0	50,6	50,4
H	3,4	2,9	3,0
N	7,1	6,7	7,4
S	11,04	10,9	11,2
O	29,5	28,9	28,0

Es zeigt sich zunächst, daß die Zusammensetzung des Niederschlages sich im Laufe der *Kjeldahl*-Reaktion nicht ändert, und ferner (Spalte „berechnet"), daß das Ergebnis einigermaßen auf die Formel $C_{24}H_{17}N_3O_{10}S_2$ oder, wenn man Sulfonsäuregruppen annimmt, $C_{24}H_{15}N_3O_4(SO_3H)_2$ stimmt. Es ist also zum mindesten möglich, daß in diesem amorphen Produkt 4 Sechsringe mit drei Stickstoffatomen in emeraldinartiger Anordnung abwechseln, wobei zwei dieser Ringe Sulfogruppen und jeder eine Oxygruppe tragen. Nimmt

man an, daß dieser Stoff ein Polymerisationsprodukt des gesuchten aktiven Zwischenstoffes ist, so ist es plausibel, auch diesem eine emeraldinartige Struktur zuzuschreiben, was mit dem Chromatogramm übereinstimmt, und in ihm Sulfogruppen anzunehmen, was die eingangs erwähnte kinetische Anomalie erklären würde.

Kinetische Befunde.

Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Aktivierungsenergie der *Kjeldahl*-Reaktion wurde mit der von *Schwab* und *Schwab-Agallidis*[1] beschriebenen Anordnung quantitativ gemessen. Zunächst ließ sich feststellen, daß ein Zusatz von 13 mg Anilinschwarz zu 112 mg Anilin in 3 cm^3 Schwefelsäure die Geschwindigkeitskonstante bei 283° von $1{,}2 \cdot 10^{-2}\ min^{-1}$ auf $2{,}3 \cdot 10^{-2}\ min^{-1}$ steigert und die Aktivierungsenergie von 40 auf 31 kcal/Mol senkt. Einen ähnlichen Einfluß hat auch das letzte Hydrolysenprodukt des Anilinschwarzes, das Chinon. In beiden Fällen erfolgt zunächst eine sehr rasche Gasentwicklung auf Kosten der Zusätze und dann erst die durch die entstandenen Zwischenstoffe beschleunigte Oxydation des Anilins, auf die sich obige Zahlen beziehen. Wiederum scheint auf, daß die Zwischenstoffe der Anilinoxydation in ihrer kinetischen Wirkung durch solche des Anilinschwarzes ersetzt werden können.

Die nunmehr folgenden Diskussionen und Versuche beziehen sich auf die Frage, welches das Produkt des primären Angriffes auf das Anilin ist, das dann die im bisherigen gekennzeichneten emeraldin-sulfonsäureartigen beschleunigenden Zwischenprodukte erzeugt. Sowohl die allgemeine chemische Erfahrung (*Bamberger* und *Kunz*[6]) wie insbesondere die oben berichtete Identität der Chromatogramme der Anilin- und Sulfanilsäure-Kjeldahlisierung legen es nahe, daß die Sulfanilsäure das erste Zwischenprodukt ist. *Alexander*[7] hat die Sulfonierung des Anilins durch Schwefelsäure quantitativ untersucht und eine Reaktion erster Ordnung nach dem Anilin gefunden. Wir haben die Reaktion erneut unter den bei unseren Kjeldahlisierungen vorliegenden Konzentrationsverhältnissen (0,4 M Anilin in Schwefelsäure) gemessen, indem wir die gebildete Sulfanilsäure aus der Differenz zwischen der gesamten Säure und der als Benzidinsulfat abgetrennten Schwefelsäure grobquantitativ bestimmten. Wir fanden schon bei 190 bis 210° nach 200 Min. etwa hälftigen Umsatz und bei 260° nach 25 Min. 25% Umsatz, so daß bei der Temperatur der Kjeldahlisierung (280 bis 300°) schon nach wenigen Minuten erhebliche Mengen Sulfanilsäure zu erwarten sind. Wenden wir auf diese unsere

---

[6] *E. Bamberger* und *J. Kunz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 2274 (1897).
[7] *E. R. Alexander*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 969 (1946); **69**, 1599 (1947).

Messungen die *Alexander*sche erste Ordnung an, erhalten wir für 260° eine Sulfonierungskonstante

$$k_1 = 2{,}0_4 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{sec}^{-1},$$

ein Wert, den wir später brauchen werden.

Die Konstante der Kjeldahlisierungsreaktion des Anilins ist von *Schwab* und *Schwab-Agallidis*[1] in 99%iger Schwefelsäure zu

$$k = 10^{11{,}9} \exp\,(-38200/RT)$$

bestimmt worden. Wir finden jetzt in 96%iger Schwefelsäure bei derselben Konzentration von 0,4 M den wenig abweichenden Wert

$$k = 10^{12{,}6} \exp\,(-40200/RT).$$

Aus ihm berechnen wir für 260°

$$k = 0{,}5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{sec}^{-1}$$

(es sei bemerkt, daß in 90%iger Schwefelsäure

$$k = 10^{16} \exp\,(-50000/RT)$$

gefunden wird; Wasser erhöht also Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor, und zwar letzteren so stark, daß es beschleunigend wirkt).

Wir haben ferner nach derselben Methode die Kjeldahlisierungskonstanten der Metanilsäure und der Sulfanilsäure in derselben Konzentration gemessen. Für Metanilsäure finden wir

$$k_m = 10^{11{,}7} \exp\,(-38200/RT),$$

also genau das, was für Anilin in 99%iger Schwefelsäure gilt. Da jedoch Metanilsäure unter unseren Bedingungen nicht entstehen kann und da überdies ihre Kjeldahlisierung nicht braune, sondern grüne Lösungen gibt, ist dieser Wert ohne Belang für unsere Überlegungen. Für Sulfanilsäure hingegen messen wir

$$k_3 = 10^{9} \exp\,(-31100/RT),$$

was bei 260°

$$k_3 = 1{,}1 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{sec}^{-1}$$

bedeutet.

Es ist nun zu überlegen, ob die so gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit der Annahme verträglich sind, daß Anilin zunächst zu Sulfanilsäure sulfoniert wird und daß diese dann über die oben gekennzeichneten kettenförmigen Zwischenprodukte zu den gasförmigen Endprodukten aufoxydiert wird. Bezeichnen wir Anilin mit A, Sulfanilsäure mit S und die Endprodukte mit P, so können wir das allgemeine Schema aufstellen:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} S \xrightarrow{k_3} P,$$

wo k_3 die Konstante erster Ordnung für die über die gefärbten Zwischenstoffe führende Reaktionsfolge der Kjeldahlisierung der Sulfanilsäure ist. Im stationären Zustand $\left(\pm \frac{d[S]}{dt} = 0\right)$ führt dieses zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A]}{k_3 + k_2}$$

oder, wenn k die empirische Konstante erster Ordnung der Anilin-Kjeldahlisierung ist,

$$k = \frac{k_3 k_1}{k_3 + k_2}.$$

Diese Gleichung entartet in zwei Grenzfälle: a) S ist *van 't Hoff*scher Zwischenkörper und wird sofort verbraucht, wenn es gebildet ist, das heißt $k_3 \gg k_2$ oder im Grenzfall $k_2 = 0$. Dann wäre $k = k_1$, die Sulfonierung wäre geschwindigkeitsbestimmend. Dieser Fall scheidet offenbar aus, denn wir messen bei 260° $k = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$, aber $k_1 = 2 \cdot 10^{-4}$. Die Kjeldahlisierung ist also langsamer als die Sulfonierung.

b) S ist *Arrhenius*scher Zwischenkörper, es liegt im Gleichgewicht neben Anilin vor, und das Gleichgewicht wird durch die Oxydation der Sulfanilsäure nur wenig gestört, das heißt $k_3 \ll k_2$ oder im Grenzfall $k_3 = 0$. Dann wird

$$k = k_3 \frac{k_1}{k_2}.$$

Wir kennen aus unseren Messungen k, k_3 und k_1 und können somit k_2, die Konstante der Desulfonierung (Hydrolyse der Sulfonsäure durch das gebildete Wasser) berechnen. Wir erhalten:

$$k_2 = \frac{k_3 k_1}{k} = \frac{1{,}1 \cdot 2{,}04}{0{,}5} \cdot 10^{-4} = 4{,}5 \cdot 10^{-4}\ \text{sec}^{-1}.$$

Damit ist unsere Forderung $k_3 \ll k_2$ mit $k_2/k_3 = 4$ annähernd erfüllt. Damit erklärt sich aber auch der Unterschied in den Aktivierungsenergien zwischen den Kjeldahlisierungen von Anilin und Sulfanilsäure: Es ist

$$R \frac{d \ln k}{d(1/T)} = -q = R\left(\frac{d \ln k_3}{d(1/T)} + \frac{d \ln k_1}{d(1/T)} - \frac{d \ln k_2}{d(1/T)}\right) = -(q_3 + q_1 - q_2)$$

oder $q_1 - q_2 = q - q_3 = 40000 - 31000 = 9000$ kcal/Mol. Nun haben *Stubbs*, *Williams* und *Hinshelwood*[8] gefunden, daß die Aktivierungsenergie der Sulfonierung von Aromaten eine lineare Funktion ihres Dipolmoments ist und aus ihren Daten und dem Dipolmoment des Anilins von 1,53 Debye

[8] *F. J. Stubbs, C. D. Williams* und *C. N. Hinshelwood*, J. Chem. Soc. London **1948**, 1065.

interpolieren wir $q_1 = 6600$ kcal/Mol. Das stimmt nun innerhalb der Meßfehler hinreichend mit dem Wert 9000 für $q_1 - q_2$ überein, wenn man die plausible Annahme macht, daß die Hydrolysenreaktion k_2 keine Aktivierungsenergie benötigt.

Schluß.

Wir können somit die Ergebnisse dahin zusammenfassen, daß Anilin zunächst zu Sulfanilsäure sulfoniert wird und daß diese dann größtenteils wieder der Hydrolyse anheimfällt, so daß sie neben Anilin in einem vorgelagerten Gleichgewicht vorhanden ist, während ein kleinerer Teil über eine Reihe von sulfonierten Kettenmolekeln schließlich zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert wird.

Assoziation in Lösungen: viskosimetrische Untersuchung von Polypeptidlösungen in apolaren Lösungsmitteln*.

Von

H. Tompa**.

Courtaulds Limited, Research Laboratory, Maidenhead, Berks, England.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. April 1955.)

Die ungewöhnlich große Viskosität der Lösungen von Polypeptiden in Toluol, einem typischen apolaren Lösungsmittel, wird untersucht und auf Endassoziation der Moleküle zurückgeführt. Die Assoziation wird durch den Zusatz von starken Basen und Säuren zum größten Teil gelöst, dagegen von anderen polaren Zusatzmitteln schwach sauren oder basischen Charakters nur in geringerem Maße. Eine quantitative, auf eine Anzahl klar ausgesprochener Annahmen gegründete Behandlung wird gegeben und auf die experimentellen Daten angewendet; daraus werden angenäherte Werte der Assoziationskonstanten und der Molgewichte des Polypeptids berechnet. Die Natur der Assoziation wird diskutiert.

1. Einleitung.

Mehrfach wurde bereits beobachtet, daß die Viskosität von Polypeptidlösungen in apolaren Lösungsmitteln durch den Zusatz von gewissen polaren Substanzen bedeutend herabgesetzt wird. So z. B. wurde beobachtet[1], daß der Zusatz von 2% Ameisensäure zu einer Lösung eines Leucin-Phenylalanin-Kopolymeren deren Viskosität beinahe auf $^1/_{200}$ herabsetzt, und *Breitenbach* und *Richter* haben berichtet[2], daß die Vis-

* Seinem alten Lehrer, Herrn Prof. *E. Abel*, zu seinem 80. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

** Gegenwärtige Adresse: European Research Associates, S. A., 95 rue Gatti de Gamond, Brüssel.

[1] *C. H. Bamford, W. E. Hanby* und *F. Happey*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **206**, 407 (1951).

[2] *J. W. Breitenbach* und *F. Richter*, Makromol. Chem. **4**, 262 (1950).

kosität von Lösungen von Polyphenylalanin in Toluol durch den Zusatz von Alkoholen stark erniedrigt wird. Im Zuge einer kinetischen Untersuchung[3] an Lösungen von Polymeren und Kopolymeren von Asparaginsäuremethylester wurde beobachtet, daß die Viskosität ihrer Lösungen in Toluol durch den Zusatz kleiner Mengen von Aminen in einem ganz außergewöhnlichen Maße herabgesetzt wird.

Die Viskosität von Polypeptidlösungen in Benzol und Toluol ist abnormal hoch; dies ist wahrscheinlich eine Folge der Assoziation der Polymermoleküle zu größeren Komplexen und die Wirkung von Aminen und anderen polaren Zusatzmitteln kann dann ungezwungen als eine Auflösung der Komplexe erklärt werden. Eine solche Auflösung der Komplexe wird immer dann stattfinden, wenn die Affinität des Zusatzmittels für die assoziierende Gruppe des Polypeptidmoleküls größer ist als die der assoziierenden Gruppe eines anderen Polypeptidmoleküls, so daß die Assoziation der Polypeptidmoleküle untereinander im Wettbewerb steht mit der Assoziation von Polypeptidmolekülen mit Molekülen des Zusatzmittels. Es erschien uns interessant, dies weiter zu verfolgen, da die Hoffnung bestand, daß sich daraus ein Beitrag zu unserer Kenntnis der Kräfte zwischen Polypeptidmolekülen in Lösung gewinnen lassen würde. Sollten sich weiterhin Zusatzmittel finden lassen, die die Assoziation zwischen den Polypeptidmolekülen vollständig auflösen, dann könnte man erwarten, daß sich bei deren allmählicher Zugabe die Viskosität der Lösung erst auf den durch die einzelnen Polypeptidmoleküle bedingten Wert herabsetzen ließe und dann konstant bliebe; sobald dieser konstante Wert erreicht wäre, sollte sich in der Lösung eine bestimmte Mindestmenge an Zusatzmittelmolekülen auf je ein Polypeptidmolekül befinden, bei einfacher Endgruppenassoziation z. B. eines. Aus den bekannten Gewichtskonzentrationen könnte man das Molgewicht eines solchen Polypeptids errechnen. Dieser voraussichtliche Beitrag zur Methodik der Molgewichtsbestimmung von Polypeptiden erhöht den Wert einer solchen Untersuchung ganz bedeutend.

2. Experimenteller Teil.

A. Stoffe. Zwei Proben von Kopolymeren aus DL-Leucin und DL-β-Asparaginsäuremethylester im Verhältnis 3 : 1, mit Kennzeichen Y 118 B bzw. 213 A, standen zur Verfügung und eine Probe von Poly-DL-phenylalanin, mit Kennzeichen 194 B. Die Viskositätszahlen, bei einer Konzentration von 0,5% in Dichloressigsäure, waren 0,068 bzw. 0,037 l/g für die Kopolymeren und etwa 0,19 l/g für das Polyphenylalanin; die letztere Zahl ließ sich wegen der langsamen Zersetzung der Dichloressigsäurelösungen nicht mit größerer Genauigkeit bestimmen. Die Kopolymeren lösten sich glatt in Toluol, das Polyphenylalanin löste sich jedoch erst nach einiger Zeit nach Kochen am Rückflußkühler; nach der Abkühlung ergab sich

[3] *H. Tompa*, Mh. Chem. **86** (1955), im Druck.

hierbei eine klare Lösung, aus der sich jedoch nach einigen Wochen beim Stehen Spuren eines Gels abschieden.

Das Toluol, das als Lösungsmittel diente, wurde vor Gebrauch destilliert. Äthylendiamin, Isopropylamin, Diisopropylamin, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Trifluoressigsäure, Ameisensäure und Benzonitril, die als Zusatzmittel verwendet wurden, wurden ebenfalls vor Gebrauch destilliert, falls notwendig im Vakuum; Isopropylalkohol und n-Butylalkohol wurden ohne weitere Behandlung verwendet.

Der Gehalt der Lösungen an Amin wurde durch Titration mit 0,01 n Perchlorsäure in einem Lösungsmittel aus 4 Teilen Toluol und 1 Teil Eisessig bestimmt[4]; als Indikator diente eine 0,1%ige Lösung von Methylviolett in Eisessig. Die Säurelösungen wurden mit gestellter Natriumhydroxydlösung in wäßriger Lösung in Zweiphasensystemen titriert.

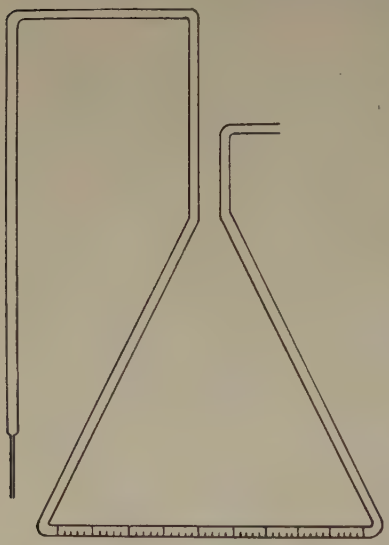


Abb. 1. Mikrobürette nach *Schwarz*.

B. Viskosimeter. Viskositäten wurden in Viskosimetern nach *Ubbelohde* mit hängender Kugelfläche[5] gemessen; die Vorratsgefäße waren erweitert, so daß Lösungen im Viskosimeter verdünnt werden konnten[6]: es ist einer der Vorteile der *Ubbelohde*-Viskosimeter, daß die Messungen vom Volumen der Flüssigkeit im Viskosimeter unabhängig sind, sofern natürlich dieses ein gewisses Minimum übersteigt. In Verdünnungsexperimenten wurde Toluol in das Vorratsgefäß pipettiert, Zusatzmittel wurden in der Form von Lösungen in Toluol aus Mikrobüretten zugegeben. Nach jeder Zugabe wurde filtrierte Luft langsam durch das Vorratsgefäß geblasen, um den Inhalt durchzumischen. Wie festgestellt wurde, ergibt sich hieraus kein Verlust selbst des flüchtigsten Bestandteiles, des Isopropylamins. Wo notwendig, wurde die *Hagenbach*-Korrektur angebracht. Alle Viskositäten wurden bei 25° C gemessen.

C. Mikrobüretten. Hahnlose Mikrobüretten von 1 cm³ Kapazität, im wesentlichen nach *Schwarz*[7], wurden verwendet. Wie Abb. 1 zeigt, besteht der horizontale Teil der Bürette aus einer graduierten 1 cm³-Pipette; infolge des kleinen Innendurchmessers bildet sich in ihr trotz der horizontalen Lage ein sehr guter Meniskus aus. Die Spitze der Bürette befindet sich etwa 2 cm über dem Niveau des graduierten Teiles und ist in eine Kapillare von solchem Durchmesser ausgezogen, daß, wenn sie einmal mit Flüssigkeit gefüllt ist, die Kapillardepression in ihr größer ist als die Niveaudifferenz zwischen ihr und dem graduierten Teil. Dies hat zur Folge, daß die Flüssigkeit in ihr nicht hinausläuft. Die Bürette wird gefüllt, indem man die Spitze

[4] *H. N. Wilson*, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 237 (1948).

[5] *W. Philippoff*, Viskosität der Kolloide, S. 59. Dresden: Th. Steinkopf. 1942.

[6] *W. E. Davis* und *J. H. Elliott*, J. Coll. Sci. **4**, 313 (1949).

[7] *K. Schwarz*, Mikrochem. **13**, 1 (1933); **18**, 303 (1935).

in die zu verwendende Flüssigkeit eintaucht und am offenen Ende ansaugt; die Flüssigkeit wird durch sanftes Blasen in das freie Ende tropfenweise abgegeben. Wenn die gewünschte Menge Flüssigkeit abgegeben worden ist, wird mit dem Blasen aufgehört, ein etwaiger Flüssigkeitstropfen am Ende der Spitze fließt zurück, da die Spitze höher liegt als der horizontale Teil, bis der Meniskus die Kapillare erreicht; die in der Bürette verbleibende Flüssigkeitsmenge kann dann genau und mit sehr guter Reproduzierbarkeit abgelesen werden.

D. Bei der Messung wurden 25 cm³ in das Viskosimeter filtriert und die Viskosität gemessen. In Verdünnungsexperimenten wurde Toluol in das Viskosimeter pipettiert, nach guter Durchmischung wurde die Viskosität wieder gemessen und dies so oft wie nötig wiederholt. In Zusatzexperimenten

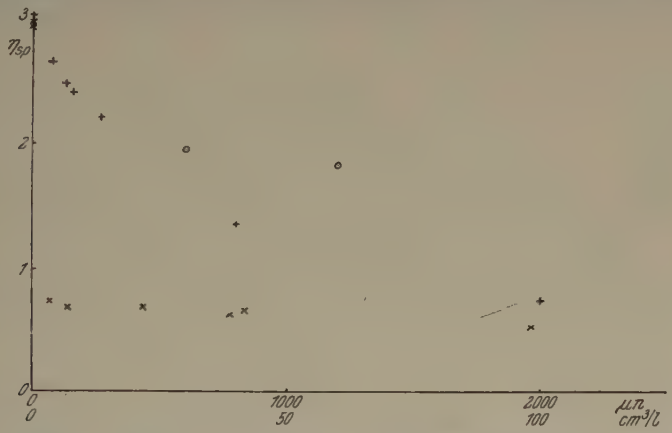


Abb. 2. Spezifische Viskositäten von Lösungen von 2 g/l des Kopolymeren Y 118 B in Toluol. × bei Zusatz von Isopropylamin, + bei Zusatz von Benzonitril, o bei Zusatz von Äthylendiamin.

war es wünschenswert, das Gesamtvolumen so wenig wie möglich zu vergrößern, soweit dies mit der genauen Meßbarkeit der Menge des zugegebenen Zusatzmittels vereinbar war. Die Zusatzmittel wurden daher in Toluol zu solchen Konzentrationen aufgelöst, daß die erwünschte Gesamtmenge in 1 cm³ der entstandenen Lösung enthalten war (bei den Alkoholen und dem Benzonitril war das nicht notwendig). Diese Lösung wurde dann in Mengen von 0,05 bis 0,2 cm³ der Polypeptidlösung zugesetzt, nach jedem Zusatz die Lösung wie beschrieben durchgemischt und die Viskosität gemessen.

Die Meßresultate wurden für den Fall der Verdünnungsexperimente als Viskositätszahlen (η_{sp}/c) gegen die Konzentration c in g/l, für den Fall der Zusatzexperimente als spezifische Viskosität gegen die Konzentration des Zusatzmittels aufgetragen, wobei in diesem Falle die letztere bei den Alkoholen und dem Benzonitril als cm³/l und den Säuren und Aminen als „Mikronormalität" μ n, das heißt in Einheiten von 10^{-6} Äquivalenten pro Liter, ausgedrückt wurde.

3. Meßresultate.

Der Einfluß von Aminen auf die Viskosität von Polypeptidlösungen wurde zuerst bemerkt, als Äthylendiamin zu Lösungen des Kopolymeren Y 118 B hinzugefügt wurde; Abb. 2 zeigt die spezifische Viskosität einer

Lösung mit 2 g Polypeptid im Liter als Funktion der Äthylendiaminkonzentration. Die Abbildung zeigt außerdem die spezifische Viskosität der gleichen Lösung, nachdem verschiedene Mengen einer 1%igen bzw. 0,1%igen Isopropylaminlösung zugesetzt worden sind. Der Punkt mit der niedrigsten Isopropylaminkonzentration, 70 μn, entspricht einer Lösung, in der ein Aminmolekül auf je 245 Aminosäurereste des Polypeptids kommt, und offensichtlich hat ein weiterer Zusatz des Amins wenig Einfluß außer dem einer bloßen Verdünnung. Mit anderen Worten, was immer der Einfluß der Aminmoleküle auf die Polypeptidmoleküle sein mag, dieser Einfluß ist beendet, bevor ein Aminmolekül auf

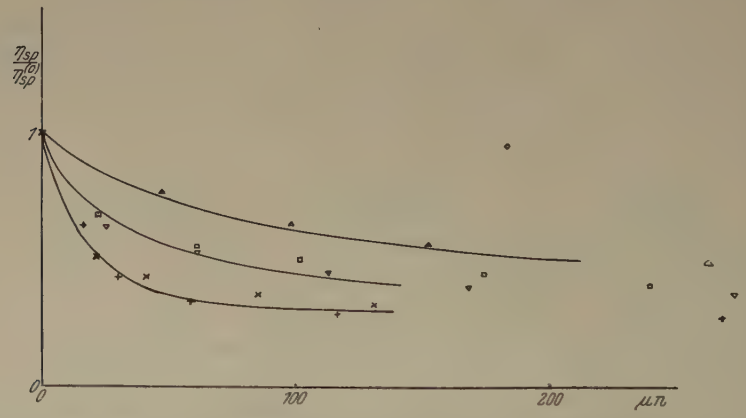


Abb. 3. Relative spezifische Viskositäten von Lösungen von 2 g/l des Kopolymeren 213 A in Toluol. × bei Zusatz von Diisopropylamin, + bei Zusatz von Isopropylamin, ◇ bei Zusatz von Ameisensäure, △ bei Zusatz von Dichloressigsäure, ▽ bei Zusatz von Trichloressigsäure, □ bei Zusatz von Trifluoressigsäure, ——— berechnete Kurve.

245 Aminosäurereste kommt. Dies ist kaum anders zu erklären, als daß sich der Einfluß auf die Enden des Polypeptidmoleküls bezieht, da sonst sehr schwer einzusehen ist, warum der Einfluß bei einem so niedrigen Wert des Verhältnisses Amin : Aminosäurerest aufhört. Hiernach wäre die hohe Viskosität der Lösung auf Endassoziation der Polypeptidmoleküle zurückzuführen, die durch die Aminmoleküle gelöst wird, da das Polypeptidmolekül das Aminmolekül einem anderen Polypeptidmolekül als Assoziationspartner vorzieht. Dies ist mit dem Polymerisationsgrade, der sich aus der Viskositätszahl in $^1/_2$%iger Dichloressigsäurelösung zu einigen Hundert schätzen läßt, durchaus verträglich.

Äthylendiamin scheint für die Auflösung der Assoziation weniger wirksam zu sein als Isopropylamin; die Basizitäten in wäßriger Lösung unterscheiden sich um einen Faktor sechs, und obwohl diese Zahl nicht ohne weiteres auf Toluollösungen übertragbar ist, wird doch im allgemeinen die in Wasser stärkere Base auch in Toluol die stärkere sein.

Abb. 2 zeigt auch die Wirkung von Zusätzen von Benzonitril; die Konzentration ist in cm^3/l ausgedrückt, und da eine Lösung von etwa 100 cm^3/l mit Bezug auf Benzonitril normal ist, ist es klar, daß der Einfluß des Benzonitrils von einer ganz anderen Größenordnung ist, als der der Amine.

Die weiteren Versuche wurden mit dem Kopolymeren 213 A ausgeführt. Abb. 3 zeigt die spezifische Viskosität einer 2 g/l enthaltenden Lösung, relativ zu der der Anfangslösung, nachdem ihr verschiedene Mengen von Isopropylamin und Diisopropylamin — zweier starker Basen — und von Dichloressigsäure, Trichloressigsäure und Trifluoressigsäure —

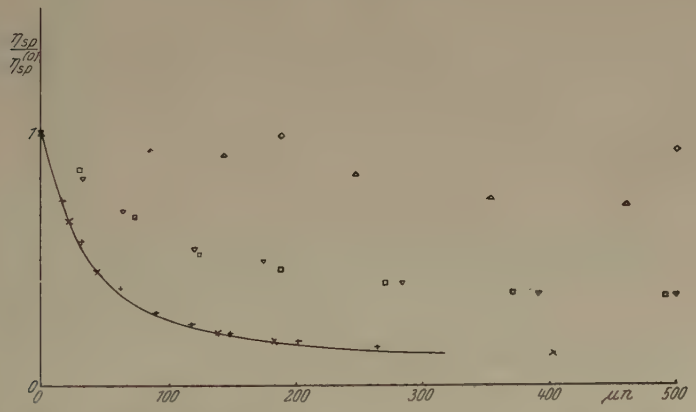


Abb. 4. Relative spezifische Viskosität von Lösungen von 10 g/l des Kopolymeren 213 A in Toluol. × bei Zusatz von Diisopropylamin, + bei Zusatz von Isopropylamin, ◇ bei Zusatz von Ameisensäure, △ bei Zusatz von Dichloressigsäure, ▽ bei Zusatz von Trichloressigsäure, □ bei Zusatz von Trifluoressigsäure, ——— berechnete Kurve.

Säuren zunehmender Azidität in wäßriger Lösung — zugesetzt worden waren; ein Punkt, der sich auf Ameisensäure bezieht, ist auch aufgetragen. Der Einfluß der beiden Amine ist am größten und der Einfluß der Säuren nimmt mit abnehmender Azidität ab; insbesondere die Ameisensäure hat wenig Einfluß im Vergleich mit den anderen Säuren, wiewohl die Erniedrigung der Viskosität von Polypeptidlösungen durch den Zusatz polarer Reagenzien, wie schon erwähnt[1], gerade am Falle der Ameisensäure zuerst beobachtet worden ist.

Es wurde auch nach stärkeren Säuren als Trifluoressigsäure gesucht, die sich in Toluol lösen, aber es konnte keine gefunden werden; die Sulfonsäuren gehören bekanntlich zu den stärksten Säuren, aber keine der zur Verfügung stehenden löste sich in Toluol, und da nichts über die Löslichkeit anderer Sulfonsäuren in Toluol bekannt ist, wurden in dieser Richtung keine weiteren Versuche unternommen.

Abb. 4 zeigt das Ergebnis ähnlicher Versuche an einer Lösung mit 10 g Polypeptid im Liter; der Verlauf dieser Versuche ist denen der Abb. 3 durchaus analog. Die Anfangsviskositäten dieser Lösungen sind nicht so gut reproduzierbar, wie man es gerne sehen würde; dies ist, wenigstens zum Teil, sicher auf die große Empfindlichkeit dieser Lösungen gegenüber Spuren von Zusätzen zurückzuführen. Es wurde aber festgestellt, daß die geringe Menge Wasser, die sich in Toluol auflöst, auf die Viskositäten keinen Einfluß hat. Spuren von Gel setzten sich von

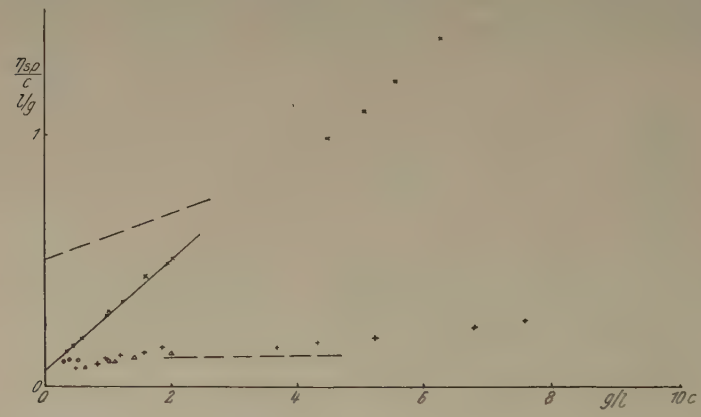


Abb. 5. Viskositätszahlen von Lösungen des Kopolymeren 213 A in Toluol. × 213 A in Toluol, + mit geringem Überschuß von Trifluoressigsäure, △ mit geringem Überschuß von Diisopropylamin, ○ mit tausendfachem Überschuß von Diisopropylamin, ------ nach der Formel von *Schulz* und *Sing* berechnete Linien, ——— berechnete Kurve.

diesen Lösungen nach längerem Stehen ab, wiewohl viel weniger, als beim Polyphenylalanin; die dadurch zum Ausdruck gebrachte geringe Unstabilität der Lösung könnte auch für die schlechte Reproduzierbarkeit der Anfangsviskositäten verantwortlich sein.

Die Viskositätszahlen dieser beiden Lösungen sind sehr verschieden: sie sind 0,52 bzw. 2,3 l/g. Diese außergewöhnlich große Abhängigkeit der Viskositätszahl von der Konzentration erklärt sich ganz natürlich durch die Annahme einer Endassoziation der Polypeptidmoleküle. Um den Verlauf der ganzen Viskositätszahl-Konzentrationskurve aufzunehmen, wurden mehrere Verdünnungsversuche durchgeführt. Abb. 5 zeigt die Meßwerte; sie sind das Ergebnis dreier Versuchsreihen. Die innere Konsistenz jeder Reihe war zwar sehr gut, die Übereinstimmung zwischen den drei Reihen war jedoch nicht so gut. Die Abb. 5 zeigt außerdem die Ergebnisse von Messungen an Lösungen, denen ein geringer Überschuß an Trifluoressigsäure bzw. an Diisopropylamin zugesetzt und die dann mit Toluol verdünnt worden sind. Alle diese Meßreihen

lassen sich auf den gleichen Wert für die Konzentration Null extrapolieren; er beträgt 0,052 l/g und dies muß als die Grenzviskositätszahl dieses Polymeren in Toluollösung betrachtet werden.

Um den Unterschied zwischen dem Verhalten dieser Lösung und dem einer Lösung eines Vinylpolymeren besser zum Ausdruck zu bringen, sind in Abb. 5 zwei Linien aufgetragen worden, die nach der Formel von *Schulz* und *Sing*[8] mit $k = 0{,}28$ berechnet worden sind und die bekanntlich die Viskosität von Polystyrollösungen sehr gut wiedergeben. Ferner zeigt die Abbildung Daten, die bei der Verdünnung einer Lösung gewonnen worden sind, der zuerst ein tausendfacher Überschuß an

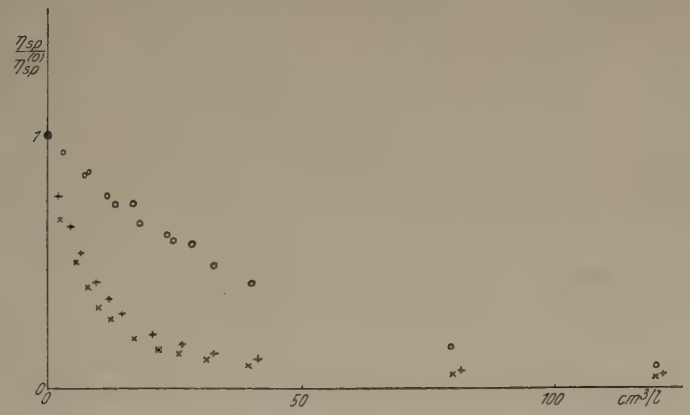


Abb. 6. Relative spezifische Viskositäten von Lösungen von 10 g/l des Kopolymeren 213 A in Toluol. × bei Zusatz von Isopropylalkohol, + bei Zusatz von n-Butylalkohol, ○ bei Zusatz von Benzonitril.

Diisopropylamin zugesetzt worden ist; Extrapolation dieser Werte auf die unendlich verdünnte Lösung ergibt nicht denselben Wert wie Extrapolation der früheren Werte. Entweder ist die zugesetzte Aminmenge groß genug, um das Lösungsmittel merklich zu modifizieren, oder das Amin hat einen Einfluß auf die Gestalt des Polypeptidmoleküls in der Lösung, indem es etwa Wasserstoffbrücken löst; jedenfalls zeigen diese Punkte, daß, wenn die letzten Spuren einer Assoziation verschwunden sind, die Viskositätszahl bis zu einer Konzentration von mindestens 1 g/l von der Konzentration unabhängig ist.

Als weitere Zusatzmittel wurden Benzonitril, Isopropylalkohol und n-Butylalkohol verwendet, polare Substanzen mit erheblichem Dipolmoment, aber ohne stark ausgeprägtem sauerem oder basischem Charakter. Abb. 6 zeigt die Versuchsergebnisse an einer Lösung mit 10 g des Kopolymeren 213 A im Liter. Die obigen Bemerkungen über den Einfluß

[8] *G. V. Schulz* und *G. Sing*, J. prakt. Chem. **161**, 161 (1943).

des Benzonitrils auf Lösungen des Kopolymeren Y 118 B sind auch hier anwendbar; offensichtlich wirken die Alkohole stärker als das Nitril.

Sowohl Alkohole als auch Benzonitril sind Fällungsmittel für Polypeptide und es ist bekannt, daß der Zusatz eines Fällungsmittels die Viskosität einer Polymerlösung erniedrigt; dies hängt mit der stärkeren Zusammenknäuelung des Polymermoleküls beim Zusatz des Fällungsmittels zusammen, die ihrerseits dadurch verursacht wird, daß die Kontakte zwischen Polymeren und Lösungsmittel energetisch ungünstiger werden. Die hier beschriebene Erniedrigung der Viskosität ist jedoch viel zu groß, um dadurch erklärt werden zu können.

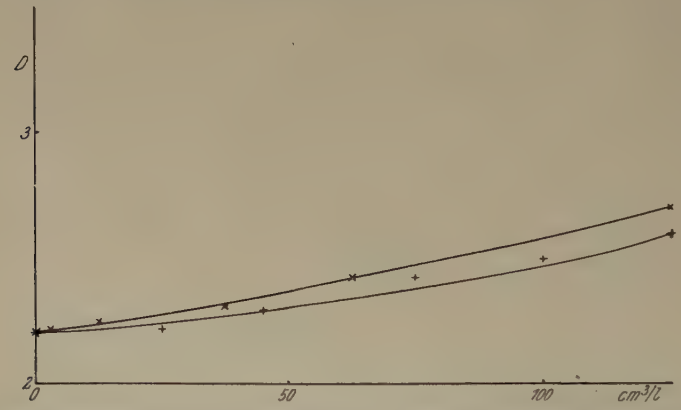


Abb. 7. Dielektrizitätskonstanten von Lösungen von × Isopropylalkohol in Toluol, + n-Butylalkohol in Toluol.

Es könnte auch vermutet werden, daß die Wirkung der letztgenannten Substanzen darauf zurückzuführen ist, daß sie den Assoziationsgrad durch ihren Einfluß auf die Dielektrizitätskonstante verändern. Die Dielektrizitätskonstante von Lösungen der Alkohole in Toluol wurde daher nach einer angenäherten, aber für unsere Zwecke hinreichend genauen Methode gemessen: es wurde aus zwei Messingzylindern von 100 mm Länge und 60 bzw. 65 mm Durchmesser ein Zylinderkondensator gebaut, seine Kapazität sowohl in Luft als auch mit der zu messenden Flüssigkeit gefüllt, gemessen und daraus die Dielektrizitätskonstante gerechnet. Die erhaltenen Werte sind in der Abb. 7 aufgetragen und zeigen, daß die Änderungen der Dielektrizitätskonstante im verwendeten Konzentrationsbereiche sehr klein sind und für die beobachtete Erniedrigung der Viskosität kaum verantwortlich gemacht werden können. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß die Wirkung der Alkohole und des Nitrils auf ihre schwach saure bzw. basische Natur zurückzuführen ist und daß ihre gegenüber den Aminen und Säuren viel geringere Wirksamkeit ein Maß ihrer viel schwächer basischen bzw. saueren Natur ist.

Ähnliche Versuche wurden an Lösungen von Polyphenylalanin 194 B in Toluol durchgeführt. Schon früher war erwähnt worden, daß dieses sich in kaltem Toluol nicht löste und daß aus den in heißem Toluol dar-

gestellten Lösungen sich bei längerem Stehen etwas Gel abscheidet und die Viskosität sich langsam erniedrigt. Angesichts seiner großen Viskositätszahl in $^1/_2$%iger Dichloressigsäurelösung erschien es aber trotzdem der Mühe wert, dieses Polypeptid zu untersuchen. Infolge des langsamen Absinkens der Viskosität der Vorratslösungen können die verschiedenen Versuchsreihen nur relativ miteinander verglichen werden, aber die innere Konsistenz jeder einzelnen Versuchsreihe war sehr gut.

Die Ergebnisse von Zusatzexperimenten an einer Lösung mit 2 g/l

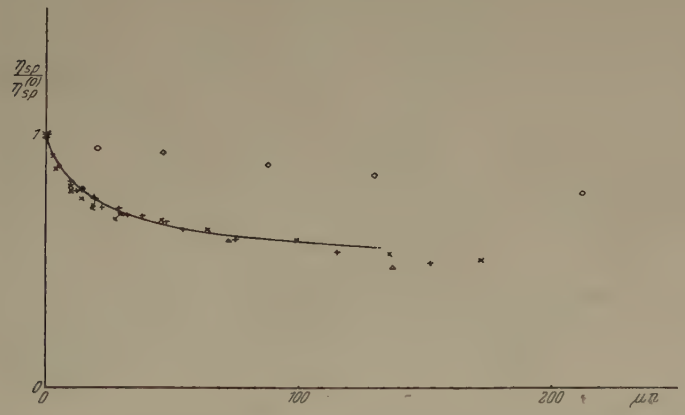


Abb. 8. Relative spezifische Viskositäten von Lösungen von 2 g/l Polyphenylalanin in Toluol. × bei Zusatz von Diisopropylamin, + bei Zusatz von Isopropylamin, ◇ bei Zusatz von Ameisensäure, △ bei Zusatz von Dichloressigsäure, ——— berechnete Kurve.

sind in Abb. 8 dargestellt; die Ergebnisse von ähnlichen Messungen an einer Lösung mit 3,125 l/g verlaufen ganz analog. Abb. 9 zeigt die Ergebnisse von Verdünnungsexperimenten an drei verschiedenen Lösungen. Der Einfluß von Zusatzmitteln ist hier weniger ausgeprägt als beim Kopolymeren, während die Konzentrationsabhängigkeit der Viskositätszahl viel größer ist. Auch ist die Viskositätszahl-Konzentrationslinie hier stark gekrümmt, während sie beim Kopolymeren fast gerade war. Abb. 9 zeigt auch die Meßresultate für eine Lösung, der vor der Verdünnung ein geringer Überschuß an Diisopropylamin und für eine andere, der ein fast tausendfacher Überschuß zugesetzt worden war. Wiederum lassen sich die ersteren Ergebnisse auf denselben Wert bei unendlicher Verdünnung extrapolieren wie bei den reinen Polypeptidlösungen, nämlich 0,20 l/g, obwohl die Extrapolation etwas unsicher ist, während die letzteren Ergebnisse zu einer höheren Grenzviskositätszahl führen.

Die Grenzviskositätszahl von 0,20 l/g ist etwa viermal so groß wie die des Kopolymeren 213 A; das Verhältnis der Viskositätszahlen in Dichloressigsäure ist mindestens sieben in $^1/_2$%iger Lösung. Die Konzentrations-

abhängigkeit der Viskositätszahl in Dichloressigsäure wurde sowohl für 213 A wie für 194 B aufgenommen; für das erstere ist sie sehr klein, während sie sich für das letztere wegen der langsamen Zersetzung des Polyphenylalanins in der Säure nur ungenau bestimmen läßt. In beiden Fällen gehorcht sie ungefähr der Formel von *Schulz* und *Sing*, zeigt also keine der ungewöhnlichen Erscheinungen, die sich in Toluollösung beobachten lassen.

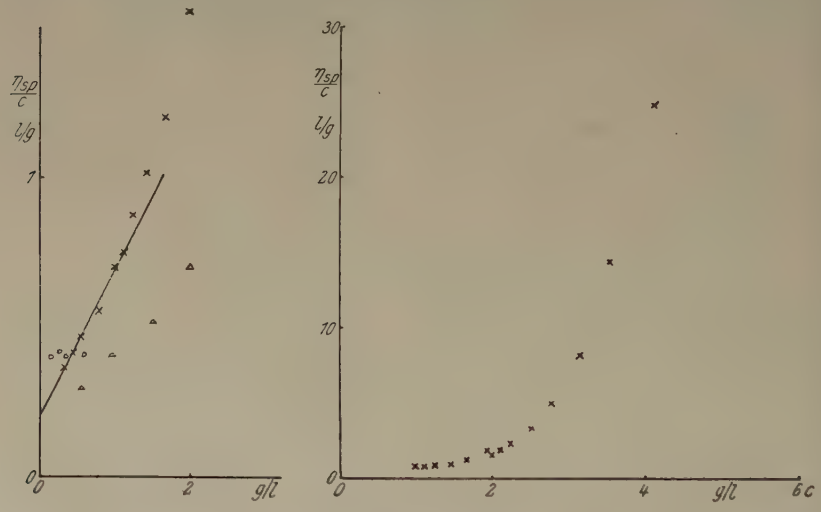


Abb. 9. Viskositätszahlen von Lösungen von Polyphenylalanin in Toluol in zwei verschiedenen Maßstäben. × 194 B in Toluol, △ mit geringem Überschuß von Diisopropylamin, ○ mit tausendfachem Überschuß von Diisopropylamin, ——— berechnete Kurve.

4. Diskussion.

Der experimentelle Befund weist auf das Bestehen von Endassoziation hin. Es ist möglich, die Viskosität einer Lösung derart assoziierender Moleküle zu berechnen, wenn man die folgenden Annahmen macht: Die Assoziation gehorcht den üblichen Gesetzen von Assoziationsgleichgewichten und jeder assoziierte Komplex trägt entsprechend seiner Kettenlänge zur Viskosität bei; eine etwaige Strukturviskosität wird vernachlässigt (dies kann ernste Fehler verursachen).

Das Polypeptid sei von einheitlicher Kettenlänge r und sein Volumsbruch sei φ. Ferner sei φ_i der Volumsbruch von Molekülen, die durch die Assoziation von i ursprünglichen Molekülen entstanden sind und daher die Kettenlänge $i\,r$ haben; wir nennen solche Moleküle i-Komplexe und bezeichnen sie mit P_i und ihre Aktivität mit a_i. Wir nehmen an, daß Gleichgewichte von der Art

$$P_i + P_j = P_{i+j} \tag{1}$$

bestehen, und bezeichnen die Gleichgewichtskonstante, die wir als von der Kettenlänge unabhängig annehmen, mit K/e. Dann gilt

$$\frac{a_{i+j}}{a_i \cdot a_j} = \frac{K}{e}. \tag{2}$$

Wir verwenden für a_i den sich aus der erweiterten *Flory-Huggins*schen Theorie der Polymerlösungen ergebenden Ausdruck

$$\ln a_i = \ln \varphi_i + 1 - i \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\varphi_k}{k} + i\, r\, \mu\, (1 - \varphi)^2. \tag{3}$$

Wir erhalten durch Einsetzen von (3) in (2)

$$\varphi_{i+j} = K\, \varphi_i\, \varphi_j \tag{4}$$

und insbesondere mit $j = 1$

$$\varphi_{i+1} = K\, \varphi_1\, \varphi_i, \tag{5}$$

woraus sich

$$\varphi_i = \varphi_1\, (K\, \varphi_1)^{i-1} \tag{6}$$

ergibt. Wir erhalten φ_1 aus

$$\sum_{i=1}^{\infty} \varphi_i = \varphi \tag{7}$$

zu

$$\varphi_1 = \frac{\varphi}{1 + K\, \varphi} \tag{8}$$

und daher ist

$$\varphi_i = \frac{1}{K} \left(\frac{K\, \varphi}{1 + K\, \varphi} \right)^i. \tag{9}$$

Die so erhaltene Verteilung der Kettenlängen hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der, die sich aus der Kinetik von Kondensationspolymerisationen oder, unter bestimmten Bedingungen, von Vinylpolymerisationen ergibt; doch unterscheidet sie sich von ihnen dadurch, daß bei den letzteren die Frequenzverteilung eine geometrische Reihe bildet, während es hier die Volumsverteilung (oder Gewichtsverteilung) tut. Bemerkenswerterweise wäre, wenn wir den Einfluß der Aktivitätskoeffizienten, die sich aus der *Flory-Huggins*schen Theorie ergeben, vernachlässigt hätten, der Ausdruck für die Konzentration der i-Komplexe viel komplizierter geworden als nach Gl. (9).

Wir nehmen an, daß die Grenzviskositätszahl der i-Komplexe durch

$$[\eta]_i = Z\, i \tag{10}$$

gegeben sei, das heißt, wir nehmen die Gültigkeit des *Staudinger*schen Gesetzes an; wir nehmen ferner, wie üblich, an, daß die spezifische Vis-

[9] *C. H. Bamford* und *M. J. S. Dewar*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **192**, 329 (1948).

kosität einer Lösung eines heterogenen Polymergemisches der Summe der spezifischen Viskositäten der Komponenten gleich sei (vgl. z. B. [9, 10]). Dann erhalten wir

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i} = \frac{\sum \varphi_i [\eta]_i}{\sum \varphi_i}. \tag{11}$$

Einsetzen von $[\eta]_i$ aus (10) und von φ_i aus (9) ergibt

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = Z(1 + K\varphi). \tag{12}$$

Wenn wir dies als die Viskositätszahl der Polypeptidlösung betrachten, dann müssen wir eine lineare Abhängigkeit von η_{sp} von der Konzentration erwarten. In verdünnten Lösungen trifft dies auch für beide Polypeptide zu, aber Abweichungen treten beim Polyphenylalanin schon bei geringen Konzentrationen auf. Man muß daher die Konzentrationsabhängigkeit der Viskositätszahl berücksichtigen. Hierfür sind viele Gleichungen vorgeschlagen worden; die vielleicht am häufigsten benützte ist die von *Huggins* vorgeschlagene[11]

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c, \tag{13}$$

die eine lineare Abhängigkeit der Viskositätszahl von der Konzentration gibt. Mit Hilfe dieser Gleichung haben *Boyer* und *Spencer*[10] die folgende Gleichung für die Viskositätszahl einer Lösung eines heterogenen Polymergemisches abgeleitet:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\sum \varphi_i [\eta]_i}{\sum \varphi_i} + k' \frac{\sum \varphi_i [\eta]_i^2}{\sum \varphi_i} c. \tag{14}$$

Dies ergibt für unseren Fall

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = Z(1 + K\varphi) + k' Z^2 (1 + K\varphi)(1 + 2K\varphi) c. \tag{15}$$

Werte für Z ergeben sich für die beiden Polypeptide aus Abb. 5 bzw. 9; Werte für k' sollten aus den Linien für Lösungen mit überschüssigem Diisopropylamin erhalten werden, ergeben sich aber nicht sicher genug, insbesondere da die Neigung der Linien von der Diisopropylaminkonzentration abhängt. Werte für K lassen sich so wählen, daß die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten möglichst gut wird, aber kein Wert für K gibt quantitative Übereinstimmung im ganzen Konzentrationsbereiche; es erscheint am ratsamsten, K so zu wählen, daß die Übereinstimmung im Bereiche der verdünnten Lösungen so gut wie möglich wird, da die *Huggins*sche Gl. (13), wie jede andere vorgeschlagene Gleichung, rein empirischer Natur ist und man nicht erwarten kann, daß sie für konzentriertere Lösungen gültig ist.

---

[10] *R. S. Spencer* und *R. F. Boyer*, Polymer Bull. **1**, 129 (1945).
[11] *M. L. Huggins*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2716 (1942).

Kurven, die mit $K = 5600$ bzw. 3300 berechnet worden sind, sind in Abb. 5 und 9 voll ausgezogen; die vom zweiten Glied in Gl. (15) herrührende Abweichung von der geraden Linie ist offenbar klein — wenn auch nicht vernachlässigbar — bis zu etwa $c = 10$ g/l für das Kopolymere, macht sich aber für das Polyphenylalanin schon bei viel niedrigeren Konzentrationen bemerkbar.

Die *Staudinger*sche Gl. (10) wurde in erster Linie wegen ihrer mathematischen Einfachheit verwendet; bei Verwendung der allgemeineren *Mark-Houwink*schen Gleichung mit einem Exponenten, der kleiner als eins ist, ergeben sich Viskositätszahl-Konzentrationskurven, die auch ohne Berücksichtigung des zweiten Gliedes von Gl. (15) gekrümmt sind, und der Beitrag dieses zweiten Gliedes macht sich schon bei viel geringeren Konzentrationen bemerkbar. Wir werden auch im folgenden Gl. (10) verwenden, aber dieser Punkt bedarf noch weiterer Aufklärung.

Die bei der Zugabe von Zusatzstoffen obwaltenden Verhältnisse lassen sich ähnlich behandeln. Wir betrachten außer Assoziationsgleichgewichten zwischen Polypeptidmolekülen auch Gleichgewichte zwischen Molekülen des Zusatzmittels R, i-Komplexen P_i und einer Assoziation von R und P_i, die wir mit RP_i bezeichnen:

$$P_i + R = RP_i. \tag{16}$$

Wir bezeichnen den Volumsbruch dieser Komplexe RP_i mit ϱ_i und den der freien Moleküle R mit ϱ_0. Die Gleichgewichtskonstante für (16) sei K/e; wir schreiben den Molekülen R die Kettenlänge eins, denen der Komplexe RP_i die Kettenlänge $ir + 1$ zu und nehmen an, daß die *Huggins*sche Wechselwirkungskonstante zwischen Polypeptidsegmenten bzw. Zusatzmittelmolekülen und den Lösungsmittelmolekülen unabhängig davon ist, in welchem Komplex sich die ersteren befinden. Dann ergibt sich, analog zur Ableitung von Gl. (4),

$$\varrho_i = \bar{K}\, \varrho_0\, \varphi_i. \tag{17}$$

Für die Volumsbrüche φ_i gilt noch immer Gl. (6) und ϱ_0 und φ_i lassen sich aus Gl. (18) und (19) berechnen:

$$\sum_{i=1}^{\infty} (\varphi_i + \varrho_i) = \varphi, \tag{18}$$

$$\varrho_0 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\varrho_i}{i} = \varrho. \tag{19}$$

Gl. (19) bringt zum Ausdruck, daß die Gesamtmenge des Zusatzmittels in der Lösung gleich ist der anfangs zugegebenen ϱ, wobei ϱ als der Volumsbruch einer äquivalenten Menge RP ausgedrückt ist, so daß ϱ gleich φ ist, wenn Polypeptid und Zusatzmittel in äquivalenten Mengen vorhanden sind.

Wir nehmen an, daß die Grenzviskositätszahl sowohl von P_i als auch von RP_i durch Gl. (10) gegeben sei, und erhalten wie zuvor

$$[\eta] = \frac{Z}{1 - K\varphi_1}. \tag{20}$$

Wir bezeichnen $[\eta]/Z$ mit ζ und eliminieren ϱ_0 aus Gl. (18) und (19) unter Zuhilfenahme von Gl. (6) und (17); aus der so erhaltenen Gleichung und Gl. (20) eliminieren wir φ_1 und erhalten

$$\frac{\varrho/\varphi}{m\zeta + Kr/\bar{K}} + \frac{1}{K\varphi} = \frac{1}{\zeta - 1}. \tag{21}$$

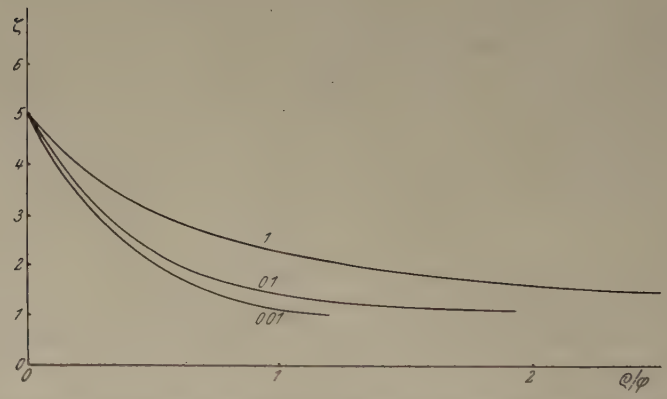


Abb. 10. Berechnete Kurven von ζ gegen ϱ/φ mit $K = 2000$, $\varphi = 0{,}002$ und den angegebenen Werten von $Kr/\bar{K}$.

Um über den Verlauf der durch Gl. (21) gegebenen Beziehung einen Überblick zu bekommen, haben wir in Abb. 10 ζ gegen ϱ/φ für $K = 2000$, $\varphi = 0{,}002$ und $Kr/\bar{K} = 0{,}01$, 0,1, bzw. 1 aufgetragen. Der allgemeine Verlauf dieser Kurven ist ganz analog dem Verlaufe derer, die die Viskositätszahl in Abhängigkeit von der Zusatzmittelkonzentration wiedergeben. Für große Werte von $\bar{K}$, oder genauer: wenn $Kr/\bar{K}$ gegen $\ln\zeta$ vernachlässigt werden kann, streben die berechneten Kurven einer Grenzlage zu, die sich von der für $Kr/\bar{K} = 0{,}01$ nur sehr wenig unterscheidet.

Es wäre mathematisch viel zu umständlich, die obige Behandlung auf den Fall der Konzentrationsabhängigkeit der Viskositätszahl der einfachen Polypeptidmoleküle auszudehnen, und es erscheint am besten, den Vergleich mit den experimentellen Daten auf den Gültigkeitsbereich der Gl. (12) zu beschränken. Wenn Gl. (21) auf Kurven wie die der Abb. 3 angewendet werden soll, ist φ gegeben und K von Verdünnungsexperimenten her bekannt; ζ ist dann eine Funktion von ϱ/φ und von

$K\,r/\bar{K}$; wenn aber $\ln \zeta$ *viel* größer ist als $K\,r/\bar{K}$, nur von ϱ/φ. Es muß dann der entsprechende Maßstab für ϱ/φ so gewählt werden, daß die theoretischen und experimentellen Kurven übereinstimmen; da Polypeptid und Zusatzmittel in äquimolekularen Mengen vorhanden sind, wenn ϱ/φ gleich eins ist und φ gegeben ist, läßt sich so die Kettenlänge des Polypeptids erhalten. Mit dem so erhaltenen Werte von r lassen sich bei geeigneter Wahl von $\bar{K}$ auch Kurven an die anderen experimentellen Punkte anpassen.

Diese Überlegungen wurden auf die Kurven der Abb. 3 für das Kopolymere 213 A angewendet. Es ergibt sich jedoch, daß die Kurven für die Amine, die am stärksten wirksam sind, einem Grenzwerte zustreben, der größer ist als der aus Abb. 5 ablesbare.

Hierfür können zwei Gründe maßgebend sein. Entweder ist möglicherweise die Viskositätszahl der einfachen Polypeptidmoleküle doch konzentrationsabhängig, oder wir haben es hier mit zwei Arten von Assoziation zu tun, von denen nur die eine durch die hier verwendeten Zusatzmittel aufgelöst wird. Wenn z. B. Assoziation sowohl einerseits durch eine Säure-Basen-Reaktion als auch anderseits durch Wasserstoffbrückenbildung verursacht wird, würde durch die verwendeten Säuren und Basen nur die erstere gelöst werden. Die Gleichgewichtskonstante, die dieser Assoziation entspricht, könnte dann aus dem Verhältnis der Viskositätszahlen zu Anfang und am Ende berechnet werden, und ist natürlich kleiner als der Wert von K, der sich aus den Verdünnungsversuchen ergibt. Wir können in jedem Falle einen Wert von K verwenden, der die größere der beobachteten Grenzviskositäten ergibt; dann finden wir, daß die mit $K\,r/\bar{K} = 0{,}1$ berechnete und in Abb. 3 voll ausgezogene Kurve sich den experimentellen Punkten für die Amine als Zusatzmittel sehr gut anpaßt. Der Wert von $K\,r/\bar{K}$ ist allerdings nur sehr angenähert, da, solange er < 1 ist, die Kurven gegenüber dem genauen Wert nicht empfindlich sind, wie es aus Abb. 10 klar wird. Wir erhalten so $\varrho/\varphi = 1$ bei 33×10^{-6} Äquivalenten Amine pro Liter, so daß das Molgewicht des Polymeren sich zu 60000 und die Kettenlänge sich zu etwa 500 ergibt. Diese Zahl ist in guter Übereinstimmung mit Werten zwischen 55000 und 62000, die sich aus potentiometrischer Titration der Aminendgruppen des Polypeptids ergeben; hierzu wurde eine 5%ige Lösung in Metakresol + 10% Wasser mit 0,02 n HCl in n-Butylalkohol titriert. Allerdings müßte diese letztere Methode gründlicher untersucht werden, bevor man diese Zahlen als endgültig ansehen kann; doch ist die Übereinstimmung der gefundenen Molgewichte zufriedenstellend.

Kurven mit $K\,r/\bar{K} = 3{,}5$ bzw. 42 sind auch in Abb. 3 eingezeichnet und passen sich, wie ersichtlich, den experimentellen Punkten gut an;

doch ist es zweifelhaft, ob diese Werte von $K\,r/\overline{K}$ mehr als qualitative Bedeutung haben.

Das gleiche Verfahren wurde auch auf die in Abb. 4 wiedergegebenen Daten angewendet. Doch mit Rücksicht auf die höhere Polymerkonzentration und die zusätzlichen Annahmen über den Wert von K ist es nicht erstaunlich, daß keine vollständige Übereinstimmung mit den aus der Abb. 3 gewonnenen Zahlen erhalten werden kann: das Molgewicht ergibt sich zu 77000, die Kettenlänge zu etwa 650.

Mit Rücksicht auf die viel größere Konzentrationsabhängigkeit der Viskositätszahl der Polyphenylalaninlösungen müßten Versuche, um vergleichbare Genauigkeit zu bekommen, bei niedrigerer Konzentration gemacht werden, als für das Kopolymere. Jedoch nimmt die experimentelle Genauigkeit der Messungen der spezifischen Viskosität mit der Konzentration stark ab und die Versuche wurden deshalb ebenfalls bei 2 g/l ausgeführt. Die voll ausgezogene Kurve der Abb. 8 wurde mit $K\,r/K = 0{,}5$ errechnet und ergab $\varrho/\varphi = 1$ für 1×10^{-5} Äquivalente Amin pro Liter, entsprechend einem Molgewicht von 200000 und einer Kettenlänge von 1350. Diese Zahlen müssen als angenähert betrachtet werden, besonders mit Rücksicht auf die früher erwähnte Unbeständigkeit der Vorratslösung.

5. Die Natur der Assoziation.

Mit Hilfe der *Leuchs*-Reaktion hergestellte Polypeptide[12] enthalten, falls keine störenden Seitenreaktionen auftreten, an einem Ende des Moleküls eine Amingruppe, aber die andere Endgruppe hängt von der Art des Initiators ab. Die in dieser Untersuchung verwendeten Polypeptide waren ohne Zusatz von Initiatoren hergestellt worden, so daß angenommen werden muß, daß Wasser als Initiator diente, und daher die für Karbonsäuren charakteristische Karboxylgruppe die entsprechende Endgruppe des Polypeptidmoleküls ist. Es ist daher naheliegend, die Endassoziation der Polypeptidmoleküle auf eine Säure-Basen-Reaktion zurückzuführen. Dies würde auch erklären, warum gerade Amine und Säuren so wirksam sind, die Assoziation aufzuheben. Einige Versuche, die darauf abzielten, diesen Punkt aufzuklären, ergaben leider keine entscheidenden Ergebnisse.

Wenn die Aminendgruppe des Moleküls entfernt werden könnte, wäre Assoziation infolge einer Säure-Basen-Reaktion unmöglich. Proben, sowohl von 213 A als auch von 194 B, wurden acetyliert unter Bedingungen, die als besonders wirksam gelten; Lösungen dieser Substanzen zeigten eine verminderte Konzentrationsabhängigkeit der Viskositätszahl

[12] *W. E. Hanby, S. G. Waley* und *J. Watson*, J. Chem. Soc. London **1950**, 3009.

und einen verringerten Einfluß von Diisopropylaminzusatz. Aber quantitative Schlüsse können daraus nicht gezogen werden, solange keine Methode zur genauen Bestimmung des Acetylierungsgrades zur Verfügung steht. Versuche, die verbleibenden Amingruppen nach der früher erwähnten Methode zu titrieren, ergaben für das Kopolymere sehr ungenaue Resultate, die zwischen 50 und 80% Acetylierung schwankten; für das Polyphenylalanin fand sich kein entsprechendes Lösungsmittel.

Die saure Endgruppe kann durch Verwendung eines entsprechenden Initiators eliminiert werden, aber ein zu diesem Zweck mit Phenylalanindimethylamid initiiertes Polypeptid war in Toluol nicht löslich.

Weitere Versuche wurden zur Prüfung folgender Überlegung durchgeführt. Würde die Viskosität einer Lösung durch den Zusatz, z. B. eines Amins, herabgesetzt, so könnte ein darauf folgender Säurezusatz die Bildung, wenn auch nicht von Salzen, so doch von Säure-Aminkomplexen zur Folge haben, die durch die Beanspruchung von Aminmolekülen den Polypeptidmolekülen die Möglichkeit geben, neuerdings zu assoziieren, wodurch die Viskosität wieder erhöht werden sollte. Wenn jedoch einer Lösung des Kopolymeren Isopropylamin zugesetzt wurde, bis die endgültige Viskosität erreicht war, und dann Di- oder Trichloressigsäure, dann zeigte sich nicht nur keine Zunahme, sondern sogar eine geringe Abnahme der Viskosität. Weiterhin sollte man, wenn Diisopropylamin und Trichloressigsäure in äquivalenten Mengen zugleich als Lösungen in Toluol zugesetzt werden, erwarten, daß infolge von Komplexbildung zwischen der Säure und der Base die Mischung weniger wirksam sei, als die Säure oder die Base allein; es muß jedoch im Auge behalten werden, daß über den Zustand solcher Moleküle in aprotischen Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstanten, wie Toluol, sehr wenig bekannt ist. Eine Reihe solcher Versuche wurde durchgeführt und es ergab sich immer, daß die Wirkung des Gemisches der des Amins allein gleich ist. Es ergibt sich also keine Abnahme des Effektes durch die Säure, aber anderseits ist der Effekt kleiner, als wenn die Säure und das Amin unabhängig voneinander wirken würden. Es läßt sich daher nach keiner Richtung ein entscheidender Schluß ziehen.

Ferner muß in Betracht gezogen werden, daß Assoziation durch Wasserstoffbrückenbildung vorliegen kann. Es ist bekannt, daß bei Polypeptiden, die sich, wie hier, in der α-Konfiguration befinden, einige der endständigen Wasserstoffbrücken nicht intramolekular gebildet werden können und ein gewisser Bruchteil der Substanz in der β-Konfiguration vorliegt[1]. Dies kann zu einer Endassoziation durch Wasserstoffbrückenbildung führen. Wenn es bestätigt werden könnte, daß Acetylierung fast alle Aminendgruppen beseitigt, dann könnte die Geringfügigkeit des Unterschiedes im Verhalten von acetylierten und nichtacetylierten

Polypeptiden auf das Vorhandensein von Endassoziation durch Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden. Der Unterschied zwischen der Grenzviskositätszahl und dem endgültigen Werte der Viskositätszahl beim Zusatz von Amin könnte auch durch die gleiche Ursache bedingt sein. Die Aufklärung dieser Punkte bedarf weiterer experimenteller Arbeit.

Ich bin Herrn Dr. *C. H. Bamford* für aufschlußreiche Diskussionen und Anregungen, Frau Dr. *D. M. Yates*, Herrn *W. E. Hanby* und Herrn Dr. *F. J. Weymouth* für die präparative und andere organische Arbeit und Herrn Dr. *Ph. Groß* für den Hinweis auf die *Schwarz*sche Mikrobürette zu Dank verpflichtet. Die Viskositätsmessungen wurden von meiner Assistentin, Frl. *M. Downie*, ausgeführt, der auch hier hierfür gedankt sei.

Osmotischer Druck in reagierenden polymeren Lösungen*.

Von

H. P. Frank und **H. Mark.**

Aus dem Polytechnic Institute of Brooklyn.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 9. März 1955.)

Die osmotische Steighöhe über einer Lösung makromolekularer Stoffe, in der chemische Reaktionen verlaufen, wird als Funktion der Zeit, der Reaktionsgeschwindigkeit und der Membranpermeabilität berechnet.

Der osmotische Druck einer Lösung ist eine kolligative Eigenschaft und mißt als solche die Zahl der gelösten Molekeln pro Volumeinheit. Im Normalfall ist die Molekelzahl konstant und zeitunabhängig. Die Steighöhe der Flüssigkeitssäule, die in fast allen experimentellen Methoden zur Messung des osmotischen Druckes verwendet wird, nähert sich in Form einer Zeitexponentialfunktion einem Gleichgewichtswert, der den osmotischen Druck der Lösung darstellt und zeitunabhängig ist (rein mechanische Komplikationen wie z. B. Diffusion von gelösten Molekeln durch die semipermeable Membran werden hier nicht berücksichtigt). Die Geschwindigkeit der Annäherung an den Gleichgewichtswert wird durch die Permeabilität der Membran bestimmt, sowie durch deren Oberfläche und den Kapillarquerschnitt. Die oben erwähnte Exponentialfunktion kann unter den einfachsten Umständen folgendermaßen dargestellt werden[1]:

$$h = h_G\,(1 - e^{-\alpha t}); \qquad (1)$$

h ist die Flüssigkeitssteighöhe zur Zeit t, h_G die Gleichgewichtssteighöhe und α die Permeabilitätskonstante, die durch folgende Gleichung gegeben ist[2]:

* Herrn Prof. Dr. *Emil Abel* zum 80. Geburtstag in aufrichtiger Verehrung gewidmet.

[1] *H. Lang*, Kolloid-Z. **128**, 7 (1952).

[2] *J. W. Breitenbach* und *E. L. Forster*, Makromol. Chem. 8, 140 (1952).

$$\alpha = \frac{f}{F} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln h_0/h; \tag{2}$$

f ist der Kapillarquerschnitt, F die Membranoberfläche, h_0 die Steighöhe zur Zeit Null und h zur Zeit t.

Die Gleichgewichtssteighöhe steht in einer einfachen Beziehung zum osmotischen Druck

$$\pi = h_G \cdot \varrho \cdot g; \tag{3}$$

π ist der osmotische Druck, ϱ die Dichte der Lösung und g die Erdbeschleunigung.

Für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes und zur Ermittlung des Molekulargewichtes der gelösten Molekeln bedient man sich im allgemeinen einer modifizierten *van 't Hoff*schen Gleichung

$$\pi/c = RT/M + Bc; \tag{4}$$

c ist die Konzentration, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, M das Molekulargewicht der gelösten Molekel und B der zweite Virialkoeffizient.

Es soll nun untersucht werden, durch welche Modifikation der obigen einfachen Beziehungen einer *zeitlichen Abhängigkeit* der Molekelzahl Rechnung getragen werden kann. Die praktische Anwendbarkeit derartiger Überlegungen bezieht sich hauptsächlich auf polymere Lösungen, die sich nicht in einem Gleichgewichtszustand befinden, sondern in denen eine chemische Reaktion stattfindet, die eine Änderung der Molekelzahl zur Folge hat. In einem derartigen System kann der osmotische Druck unter gewissen Voraussetzungen zur Verfolgung der Reaktionskinetik benützt werden. Den einfachsten Fall stellt eine Reaktion 1. Ordnung dar und als Beispiel hierfür wollen wir den homogenen Abbau der Zellulose in konzentrierter Phosphorsäure erwähnen[3, 4].

Die Kinetik des Celluloseabbaues verläuft nach der 1. Ordnung; sie ist wiederholt untersucht worden und kann durch Gl. (5) wiedergegeben werden[5]:

$$1 - 1/P = (1 - 1/P_0) \cdot e^{-kt}. \tag{5}$$

Für $1/P_0 \ll 1$ gilt die Näherung:

$$1/P = 1 - e^{-kt}; \tag{6}$$

---

[3] *L. Jorgensen*, Studies on the Partial Hydrolysis of Cellulose. Oslo. 1950.

[4] *E. Immergut, B. Ranby* und *H. Mark*, Vortrag, gehalten auf dem Symposium of Macromolecular Chemistry, Milano, Sept. 1954, Ricercha, im Druck.

[5] *H. Mark* und *A. Tobolsky*, Physical Chemistry of High Polymeric Systems, S. 463. New York. 1950.

P_0 ist der Polymerisationsgrad zur Zeit Null, P zur Zeit t und k ist die Geschwindigkeitskonstante der Abbaureaktion.

Da $M = m \cdot P$ (m ist das Molekulargewicht des Monomeren), können wir (6) in (4) einsetzen und erhalten:

$$\pi/c = RT/m\,(1 - e^{-kt}) + Bc. \tag{7}$$

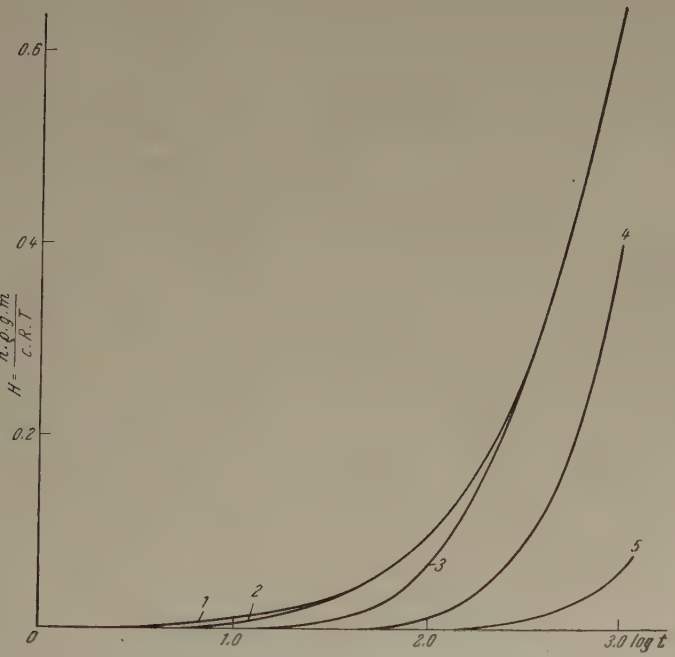


Abb. 1. $H = h\,\varrho\,g\,m/RT\,c$ als Funktion des Logarithmus der Zeit t für $k = 10^{-3}$ und verschiedene Werte von α: 1. ∞; 2. 10^{-1}; 3. 10^{-2}; 4. 10^{-3}; 5. 10^{-4}.

Gl. (7) stellt die Zeitabhängigkeit des osmotischen Druckes als Folge der Zunahme der Molekelzahl dar. Allerdings ist der osmotische Druck nicht die direkt meßbare experimentelle Größe, sondern die Flüssigkeitssteighöhe, die sich bei gegebenem osmotischem Druck erst mit der Zeit einstellt, also auch von der Geschwindigkeit dieser Einstellung oder in anderen Worten von der Permeabilität α der Membran abhängt. Wir haben daher (1) in (4) bzw. (7) einzusetzen und erhalten:

$$h\,\varrho\,g/c = h_G\,\varrho\,g/c \cdot (1 - e^{-\alpha t}) = RT/m \cdot (1 - e^{-kt})\,(1 - e^{-\alpha t}) + \\ + Bc\,(1 - e^{-\alpha t}). \tag{8}$$

Gl. (8) gibt also die gesamte Zeitabhängigkeit der Steighöhe h wieder, sowohl infolge der Änderung des osmotischen Druckes selbst — wegen

der Änderung der Molekelzahl — als auch als Folge der endlichen Einstellgeschwindigkeit der Steighöhe.

Wir haben als Beispiel eine Reihe von numerischen Werten für α und k verwendet, wie sie etwa den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen: für die Abbaukonstante k wurde ein Wert von 10^{-3} (h^{-1}) benützt[3, 4], und für die Permeabilitätskonstante eine Serie von Werten: ∞, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} und 10^{-4} (h^{-1}). Diese Serie stellt den Übergang von sehr durchlässigen zu sehr wenig durchlässigen Membranen dar. In Abb. 1 haben wir $H = h\,\varrho\,g\,m/c\,RT$ gegen $\log t$ aufgetragen. Die Kurven *1* bis *5* stellen eine Kombination von $k = 10^{-3}$ mit allen oberwähnten α-Werten dar, wobei als Idealfall der Wert $\alpha = \infty$ gelten kann. Der Einfachheit halber wurde bei der graphischen Darstellung der zweite Term der Gl. (8), der den Virialkoeffizienten B enthält, nicht mitberücksichtigt, was an der Form der Kurven prinzipiell nichts ändert. Eine numerische Interpretation dieses Terms wäre sowieso nicht möglich gewesen, da ein verläßlicher Zahlenwert für B nicht bekannt ist.

Kurve *1* stellt den Zeitverlauf der Steighöhe im Idealfall unendlich rascher osmotischer Gleichgewichtseinstellung dar. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß eine große Membranpermeabilität erforderlich ist, um die Einstellgeschwindigkeit unter allen Umständen genügend groß zu halten, verglichen mit der Abbaugeschwindigkeit. In einigermaßen befriedigender Weise ist dies nur noch für Kurve *2* erfüllt, die schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit bereits Anschluß an die Idealkurve *1* findet. Membranen von der Permeabilität 10^{-3} und geringer arbeiten offensichtlich viel zu langsam und sind praktisch nicht mehr imstande, die Steighöhenänderung, die durch den Stand des Abbaues bedingt ist, wiederzugeben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in solchen und ähnlichen zeitabhängigen Lösungssystemen eine experimentelle osmotische Untersuchung nur dann sinnvoll erscheint, wenn semipermeable Membranen von genügend großer Permeabilität zur Verfügung stehen, die natürlich trotzdem hinreichend undurchlässig für alle Arten der vorhandenen gelösten Polymermolekel sein müssen.

Über die Beeinflussung der Löslichkeit von Elektrolyten durch Nichtelektrolyte*.

Von

Philipp Groß** und **Fanny Kahn.**

(Eingelangt am 13. Mai 1955.)

Die Wirkung von Zusätzen von Alkohol, Aceton, Isopropylalkohol, Harnstoff und Glykokoll auf die Löslichkeit von binären Elektrolyten, hauptsächlich bestehend aus Komplexionen von der Wertigkeit 1 bis 3, wurde untersucht. Die einfache elektrostatische Theorie reicht, auch bei mehrwertigen Ionen, zur quantitativen Beschreibung der Effekte nicht aus. Nichtelektrostatische Kräfte sind in vielen Fällen nicht vernachlässigbar und in manchen ausschlaggebend.

Im folgenden berichten wir über Versuche, die wir angestellt haben, um die Beeinflussung der Löslichkeit von starken Elektrolyten durch der Lösung zugesetzte Nichtelektrolyte zu untersuchen. Sie schließen sich an frühere[1] Untersuchungen über die Beeinflussung der Löslichkeit von Nichtelektrolyten durch der Lösung zugesetzte Elektrolyte (Salzwirkung) an. Der Zusammenhang, der im allgemeinen zwischen der Energie und freien Energie von Ionen und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels besteht, ist seit langem bekannt und wohl verstanden. Der quantitative Vergleich ist durch den Einfluß der Kräfte in unmittelbarer Umgebung des Ions erschwert. *Brönsted*[2] hat diesem Umstand dadurch Rechnung zu tragen versucht, daß er die Löslichkeit eines einwertigen Komplexsalzes in Lösungsmitteln verschiedener Dielektrizitätskonstante mit der Löslichkeit eines isomeren Nichtelektrolyten in denselben Lösungsmitteln verglich.

* Herrn Prof. Dr. *E. Abel* zum 80. Geburtstag gewidmet.

** Fulmer Research Institute, Stoke Poges, Bucks, England.

[1] *P. Gross* und *K. Schwarz*, Mh. Chem. **55**, 287 (1930). — *P. Gross* und *M. Iser*, ibid. **55**, 329 (1930).

[2] *J. N. Brönsted*, Chemistry at the Centenary Meeting of the British Association Cambridge 1932, S. 39.

In unseren Experimenten haben wir diesen Einfluß dadurch auszuschalten versucht, daß wir Wasser durchwegs als Lösungsmittel beibehielten und die Dielektrizitätskonstante der Lösung durch Auflösung von Nichtelektrolyten in verhältnismäßig geringer Konzentration veränderten. Wir haben ferner höherwertige Ionen, bei denen die elektrischen Kräfte viel stärker ins Gewicht fallen, angewandt. Die hier beschriebenen Versuche sollten auch gestatten, den Einfluß des undissoziierten Anteiles von schwachen oder mittelstarken Elektrolyten auf die Dissoziation dieser Elektrolyte abzuschätzen.

Als unlösliche Salze müssen solche verwendet werden, deren analytische Bestimmung durch die hinzugefügten Nichtelektrolyte nicht gestört wird. Wir verwendeten: Tetramminoxalatokobalti-tetrarhodanato-diamminchromiat („Reinecke-Salz"), Thallobromat, Pentamminchlorokobaltithiosulfat („Thiosulfat"), Pentamminaquokobaltiferricyanid („Ferricyanid") und Lanthankobalticyanid („Kobalticyanid"). Als Zusatzsubstanzen wurden verwendet: Äthylalkohol, Isopropylalkohol und Aceton[3], die die Dielektrizitätskonstante erniedrigen, Harnstoff[4], der sie ungefähr in gleichem Ausmaß erhöht, und Glykokoll[5], das sie viel stärker erhöht.

Experimenteller Teil.

Materialien: Das „Oxalato-Reinecke-Salz" $[Co(NH_3)_4C_2O_4][Cr(NH_3)_2 \cdot (CNS)_4]$ fällt in großer Reinheit aus, wenn verdünnte Lösungen von äquivalenten Mengen von Ammonium-Reinecke-Salz (zirka 2 g/200 cm³ Wasser) und von Oxalatoamminkobaltisulfat (zirka 1,5 g/1300 cm³ Wasser) gemischt und über Nacht in Eis stehen gelassen werden.

Das Ammonium-Reinecke-Salz wurde in üblicher Weise[6] hergestellt und 4mal aus Wasser von 50° C umkristallisiert. Das Oxalatotetramminkobaltisulfat[7] wurde aus dem entsprechenden reinen Karbonatosalz und Oxalsäure p. a. hergestellt. Zur vollständigen Reinigung wurde das gefällte Oxalato-Reinecke-Salz mehrere Male auf längere Zeit mit Leitfähigkeitswasser geschüttelt, seine Löslichkeit ($1{,}389 \times 10^{-3}$ Mol/l, 20° C) stimmte mit Literaturwerten[8] ($1{,}39 \times 10^{-3}$ Mol/l, 20° C) gut überein. Thallobromat wurde durch Mischen relativ konz. Lösungen von Thallonitrat und Kaliumbromat (Kahlbaum bzw. Merck p. a., 2mal umkristallisiert) ausgefällt. Jodometrische Analyse ergab eine von der theoretischen um weniger als 0,05% abweichende Zusammensetzung. Seine Löslichkeit ($9{,}951 \times 10^{-3}$ Mol/l, 20° C) stimmte mit Literaturwerten ($9{,}948 \times 10^{-3}$ Mol/l, 19,94° C) sehr gut überein. Das „Thiosulfat" $[(Co(NH_3)_5Cl]S_2O_3$ wurde aus dem Kobaltichloropentamminchlorid hergestellt. Lösungen dieses Salzes in bekannter[9] Weise

[3] *G. Åkerlöf*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4130 (1932).
[4] *E. A. Harrington*, Physic. Rev. **8**, 581 (1916).
[5] *G. Hedestrand*, Z. physik. Chem. **135**, 36 (1928). — *J. Wyman*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 911 (1933).
[6] *O. Nordenskjöld*, Z. anorg. Chem. **1**, 130 (1892).
[7] *S. M. Jörgensen*, Z. anorg. Chem. **2**, 281 (1892).
[8] *J. N. Brönsted*, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2906 (1923).
[9] *S. P. L. Sörensen*, Z. anorg. Chem. **5**, 369 (1894).

aus von Hexamminchlorid befreitem und gereinigtem Aquopentamminchlorid hergestellt, wurden mit Lösungen von umkristallisiertem Natriumthiosulfat (de Haën) versetzt. Einige Stunden nach Vermischen der kalten Lösungen begann die Fällung des Salzes, die nach 24 Stdn. vollständig war. Die Reinheit des nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol getrockneten Salzes wurde durch Analyse festgestellt. Da die Löslichkeit von verschiedenen, gesondert und mit großer Sorgfalt hergestellten Proben innerhalb $\pm$ 0,3% dieselbe war wie die des schließlich verwendeten Präparats ($2{,}75 \times 10^{-3}$ Mol/l, 20° C), wurde auf die Abweichung von einem früher[10] angegebenen Wert ($1{,}02 \times 10^{-3}$ Mol/l, 19° C) nicht weiter eingegangen. Zur Darstellung des „Ferricyanides" $[Co(NH_3)_5H_2O][Fe(CN)_6[\ ^1/_2\ H_2O$ wurde aus wie oben beschrieben hergestelltem Kobaltichloropentamminchlorid das Aquopentammin-oxalat gefällt[11], mit Salzsäure in das Chlorid umgewandelt und aus der halbgesättigten Lösung das Ferricyanid mit einer Lösung der äquivalenten Menge gereinigten Kaliumferricyanids gefällt. Reinheitsprüfung erfolgte durch Stickstoffbestimmung nach *Dumas*. Die Löslichkeit bei 20° C ($3{,}700 \times 10^{-4}$ Mol/l, 20° C) ist unter Annahme des für ähnliche Salze geltenden Temperaturkoeffizienten mit der bei 0° C gefundenen[12] ($1{,}72 \times 10^{-4}$ Mol/l, 0° C) gut verträglich.

Zur Darstellung des Kobalticyanids $La\,[Co(CN)_6]\ 4^1/_2\ H_2O$ wurde $K_3Co(CN)_6$[13] in der üblichen Weise hergestellt und 2mal aus heißem Wasser umkristallisiert. $La(NO_3)$ wurde mehrmals über das Oxalat gereinigt[14]. Zur Fällung von Lanthankobalticyanid[15] wurden konzentrierte, in der Kälte fast gesättigte Lösungen dieser Salze siedend heiß zusammengegossen. Löslichkeitsversuche ergaben bei verschieden langer Schüttelzeit völlig übereinstimmende Resultate ($3{,}565 \times 10^{-2}$ Mol/l, 20° C), was als hinreichende Reinheitsprüfung angesehen wurde.

Für die Versuche wurde aus einer Quarzapparatur 2fach destilliertes Leitfähigkeitswasser verwendet.

Äthylalkohol, vorgereinigt und über Kalk entwässert, wurde durch Aluminiumäthylat getrocknet und wieder destilliert. Schließlich wurde die innerhalb 0,05° C übergehende Hauptfraktion verwendet. Isopropylalkohol (Merck) wurde 2mal fraktioniert, mit Natrium entwässert und wieder fraktioniert. Schließlich wurde die innerhalb 0,1° C übergehende Hauptfraktion verwendet. Aceton wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt, über Kalziumchlorid getrocknet, fraktioniert und die innerhalb 0,1° C übergehende Hauptfraktion verwendet. Harnstoff (Kahlbaum) wurde 2mal aus Alkohol umkristallisiert. Glykokoll (Kahlbaum) wurde durch Lösen in Wasser und Fällung mit Alkohol gereinigt. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt.

Arbeitsweise.

Die Lösungen der Zusatzsubstanzen wurden durch Einwaage und Auffüllen im Thermostaten hergestellt. Sämtliche Meßgeräte waren sorgfältig geeicht und auf 0,02% reproduzierbar. Zur Einstellung des Gleichgewichtes wurde das Lösungsmittel und der Bodenkörper zirka 3 Stdn. im Thermostaten

[10] *F. Ephraim*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1531 (1923).
[11] *S. M. Jörgensen*, Z. anorg. Chem. **17**, 460 (1898).
[12] *J. N. Brönsted*, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 2269 (1921).
[13] *A. Benedetti-Pichler*, Z. analyt. Chem. **70**, 258 (1927).
[14] *W. Muthmann* und *H. Röllig*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1718 (1898).
[15] *C. James* und *P. S. Willand*, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 1498 (1916).

in den früher beschriebenen[1], doppelt verschlossenen Flaschen geschüttelt. Vorversuche hatten in jedem Falle gezeigt, daß diese Zeit mehr als ausreichend war. Die Lösungen wurden im Thermostaten absetzen gelassen. Probeentnahme erfolgte durch Pipetten, die durch Thermostatenwasser auf konstanter Temperatur gehalten wurden. Filtration erfolgte im Thermostaten. Die Temperatur des Thermostaten war 20,00 ± 0,01° C und auf 0,005° C konstant.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden jeweils zwei voneinander völlig unabhängige Versuche ausgeführt. Der Mittelwert von Resultaten, die hinreichend gut übereinstimmten (im allgemeinen weniger als 0,3% Differenz), wurde verwendet.

Die Analyse der Lösungen erfolgte volumetrisch. Das Reinecke-Salz wurde zur Zerstörung des Komplexes 10 Min. mit Lauge gekocht, unter Luftabschluß erkalten gelassen und angesäuert. Das Rhodanidion[16] wurde dann in bekannter Weise jodometrisch bestimmt. In den Versuchen mit Zusatz von Alkohol und Isopropylalkohol mußten diese vor der Analyse aus der Lösung entfernt werden, dies wurde mit Sicherheit erreicht, wenn nach dem Kochen mit Lauge noch für kurze Zeit Stickstoff durch die kochende Flüssigkeit geleitet wurde. Das Bromat wurde jodometrisch bestimmt. Aceton mußte vor der Analyse durch kurzes Aufkochen im

Tabelle 1.
$[Co(NH_3)_4C_2O_4]\,[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$.

m	$c \cdot 10^3$	k_e
0	1,389	
	Alkohol.	
0,431	1,345	— 0,0086
0,860	1,299	— 0,0097
1,287	1,258	— 0,0095
1,723	1,210	— 0,0107
	Isopropylalkohol.	
0,127	1,334	— 0,105
0,252	1,279	— 0,109
0,511	1,203	— 0,120
	Aceton.	
0,270	1,470	+ 0,117
0,540	1,565	+ 0,122
1,078	1,829	+ 0,136
	Harnstoff.	
0,100	1,413	+ 0,089
0,200	1,439	+ 0,093
	Glykokoll	$\frac{\Delta c}{\sqrt{m}}$.
0,0161	1,434	+ 0,354
0,0321	1,454	0,364
0,0641	1,494	0,415
0,1281	1,562	0,485

Tabelle 2.
$TlBrO_3$.

m	$c \cdot 10^3$	k_e
0	9,951	
	Alkohol.	
0,086	9,767	— 0,066
0,173	9,588	— 0,065
0,341	9,253	— 0,064
	Aceton.	
0,146	9,681	— 0,048
0,297	9,384	— 0,052
0,838	8,388	— 0,054
	Harnstoff.	
0,100	10,10	+ 0,078
0,201	10,23	+ 0,075
0,301	10,38	+ 0,076
	Glykokoll.	
0,0322	10,07	+ 0,17
0,0642	10,22	+ 0,19
0,0963	10,38	+ 0,21

[16] *R. Lang*, Z. anorg. Chem. **142**, 289 (1925).

Stickstoffstrom entfernt werden. Das Thiosulfat wurde jodometrisch bestimmt. Die Analyse von Ferri- und Kobalticyanid wurde potentiometrisch mit Silbernitrat unter Verwendung von Silberelektroden durchgeführt. Die Spannung wurde direkt elektrostatisch gemessen. Die Zuverlässigkeit der Methode wurde durch Analyse eingewogener Mengen festgestellt. Zusatzsubstanzen hatten keinen störenden Einfluß.

Ergebnisse.

Die Resultate sind in den Tabellen 1 bis 5 gegeben, in denen m die Konzentration der Zusatzsubstanz und c die Sättigungskonzentration des Elektrolyten, beide in Mol/l, bedeuten.

Tabelle 3.
$[Co(NH_3)_5Cl]S_2O_3$.

m	$c \cdot 10^3$	k_e
0	2,751	
	Alkohol.	
0,086	2,631	— 0,146
0,173	2,526	— 0,140
0,341	2,330	— 0,139
	Isopropylalkohol.	
0,061	2,641	— 0,194
0,125	2,519	— 0,202
0,253	2,349	— 0,180
	Harnstoff.	
0,075	2,839	+ 0,153
0,151	2,931	+ 0,154
0,301	3,080	+ 0,139
	Glykokoll.	
0,0232	2,835	+ 0,441
0,0463	2,923	+ 0,445
0,0923	3,100	+ 0,438

Tabelle 4.
$[Co(NH_3)_5H_2O]\,[Fe(CN)_6]\,{}^1/_2\,H_2O$.

m	$c \cdot 10^3$	k_e
0	3,700	
	Alkohol.	
0,086	3,528	— 0,152
0,173	3,360	— 0,152
0,341	3,105	— 0,140
	Aceton.	
0,135	3,582	— 0,048
0,251	3,481	— 0,049
0,408	3,414	— 0,035
	Harnstoff.	
0,067	3,850	+ 0,199
0,133	4,041	+ 0,215
0,199	4,146	+ 0,187
	Glykokoll.	
0,0161	3,885	+ 0,934
0,0321	4,084	+ 0,939
0,0638	4,499	+ 0,926

Diskussion.

Unter der Voraussetzung, daß keine direkte chemische Wechselwirkung zwischen der Zusatzsubstanz und den Ionen des Elektrolyten besteht, und daß die Ionen als Kugeln von bekanntem Radius (r_1, r_2) in einem homogenen Medium von der Dielektrizitätskonstante $D = D_0\,(1 + \beta\, m)$ (D_0 = Dielektrizitätskonstante des Wassers) angesehen werden können, ist die Abhängigkeit der Löslichkeit eines binären z-wertigen Elektrolyten von der Konzentration der Zusatzsubstanz gegeben durch

$$\ln \frac{x f a^n}{x_0 f_0} = \frac{\varepsilon^2 z^2}{4 D_0 K T} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \beta\, m = A\, \beta\, m. \qquad (1)$$

In Formel (1) bedeuten x, x_0 und f, f_0 die Sättigungskonzentration und den mittleren elektrostatischen Aktivitätskoeffizienten des Salzes in der Lösung, mit und ohne Zusatz, a die Aktivität des Wassers und n die Kristallwasserzahl im Bodenkörper. Wie man sieht, ist A eine Konstante, die nur von dem Elektrolyten abhängt. Da die Lösungen nicht mehr als unendlich verdünnt in bezug auf den Nichtelektrolyten angesehen werden können, besteht eine gewisse Willkürlichkeit in der Wahl der Konzentration x. Wir drücken die Salzkonzentration durch g = Mol pro 1000 g Wasser aus. Angabe der Salzkonzentration in Mol/l bewirkt eine Änderung (δ in Tabelle 6) in den aus den Experimenten berechneten Werten $k_e = \frac{1}{m} \log \frac{g f a^n}{g_0 f_0}$.

Tabelle 5.
$La[Co(CN)_6]\ 4^1/_2\ H_2O$*.

m	$c \cdot 10^2$	$\frac{1}{m} \log \frac{g a^{4.5}}{g_0}$
0	3,565	
	Alkohol.	
0,086	3,396	— 0,25
0,173	3,206	— 0,28
0,345	2,891	— 0,27
	Aceton.	
0,277	3,386	— 0,074
0,578	3,246	— 0,067
1,115	2,927	— 0,070
	Harnstoff.	
0,050	3,798	+ 0,53
0,100	4,037	+ 0,52
0,201	4,489	+ 0,48
	Glykokoll.	
0,0161	4,060	+ 3,49
0,0322	4,522	+ 3,02
0,0641	5,409	+ 2,81

Aus den Angaben in der Literatur gelangten wir zu den in der Tabelle 6 angeführten Werten von β. Die Dichten der Lösungen bei 20° C wurden gemessen und können durch einen linearen Ansatz $d = d_0 (1 + \alpha m)$ (α in Tabelle 6 angeführt) ausgedrückt werden. Der Übersicht halber haben wir die Werte von k_e in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 6.

	β	$\alpha \cdot 10^2$	δ
Alkohol	— 0,033	— 0,8	+ 0,023
Isopropylalkohol .	— 0,055	— 0,8	+ 0,029
Aceton	— 0,041	— 0,8	+ 0,029
Harnstoff	+ 0,033	+ 1,6	+ 0,019
Glykokoll	+ 0,278	+ 3,2	+ 0,019

Mit Ausnahme von der Beeinflussung der Löslichkeit von Oxalato-Reinecke-Salz durch Glykokoll und Aceton stimmen unsere Ergebnisse qualitativ mit der Theorie darin überein, daß Glykokoll und Harnstoff

* Wegen der Unsicherheit des Aktivitätskoeffizienten bei der hohen, aber sich nicht stark ändernden Ionenstärke haben wir ihn unberücksichtigt gelassen.

Tabelle 7.

	$TlBrO_3$			$[Co(NH_3)_5Cl]S_2O_3$		
	k_b	k_e	k_e/β	k_b	k_e	k_e/β
Alkohol	— 0,037	— 0,065	2,0	— 0,09	— 0,14	4,2
Isopropylalkohol	—	—	—	— 0,15	— 0,19	3,5
Aceton	— 0,045	— 0,050	1,2	—	—	—
Harnstoff	+ 0,037	+ 0,075	2,3	+ 0,09	+ 0,15	4,5
Glykokoll	+ 0,31	+ 0,20	0,7	+ 0,75	+ 0,44	1,6

	$[Co(NH_3)_5H_2O][Fe(CN)_6]^1/_2$ aq.			$La[Co(CN)_6]\ 4^1/_2$ aq.		
	k_b	k_e	k_e/β	k_b	k_e	k_e/β
Alkohol	— 0,18	— 0,15	4,5	— 0,13	— 0,25	7,5
Aceton	— 0,22	— 0,05	(1,2)	— 0,16	— 0,07	(1,3)
Harnstoff	+ 0,18	+ 0,20	6,0	+ 0,13	+ 0,50	15
Glykokoll	+ 1,50	+ 0,93	3,3	+ 1,1	+ 3,0	11

die Löslichkeit erhöhen, während die anderen Substanzen sie erniedrigen, und ferner, daß der Effekt des Glykokolls für jedes Salz absolut wesentlich größer ist als der der anderen Substanzen, daß der Effekt jeder Zusatzsubstanz um so höher ist, je höher die Wertigkeit der Ionen ist und daß sich die Löslichkeit mit der Konzentration der Zusatzsubstanz linear ändert. Ein quantitativer Vergleich der experimentellen Werte von k_e/β zeigt, daß, auch unter Berücksichtigung der Versuchsfehler, der Unsicherheit von β und der theoretischen Unsicherheit von k (wegen δ), die von der Theorie geforderte Unabhängigkeit von k_e/β von der Zusatzsubstanz nur in beschränktem Maße besteht, insbesondere sind die einsalzende Wirkung von Glykokoll und die aussalzende Wirkung von Aceton relativ kleiner als die Effekte der anderen Substanzen. Diese Erscheinung kann nicht durch die Verteilung[17] der Zusatzsubstanz um das Ion erklärt werden, da die Konzentration der Substanz mit positivem β in der Nähe des Ions ansteigt, die mit negativem β abnimmt.

Zur Beurteilung der numerischen Übereinstimmung muß man Ionenradien auf geeigneter Grundlage wählen. Bei den großen Ionen besteht kein Bedenken gegen die Verwendung aus der molekularen Leitfähigkeit (λ) und dem *Stokes*chen Gesetz berechneten Radien. Aber auch bei den kleinen Ionen, die angewandt wurden, berücksichtigt der so ermittelte Ionenradius die Hydratation, was dem Formel (1) zugrunde liegenden Modell wohl besser entspricht als irgendeine andere Abschätzung. Für λ nahmen wir die folgenden Werte: Bromat: 117, Thiosulfat: 282,5, Ferricyanid: 568,5, Cobalticyanid: 425, die direkten Messungen entnommen sind. Die so erhaltenen Werte von k_b sind in Tabelle 7 mit den

[17] *P. Debye*, Z. physik. Chem. **56**, 130 (1927).

gefundenen Werten (k_e) verglichen. Größtenteils besteht Übereinstimmung der Größenordnung und in einzelnen Fällen besteht auch numerische Übereinstimmung innerhalb der Ungenauigkeiten der Berechnungsmethode.

Aus den Versuchen kann im allgemeinen nicht geschlossen werden, ob die Unterschiede auf eine direkte Wechselwirkung zwischen der Zusatzsubstanz und dem Ion oder auf eine Veränderung der Konstitution des Wassers durch die Zusatzsubstanz beruhen, aber die Differenz im Falle des Glykokolls bei den höherwertigen Salzen erscheint zu groß für einen Effekt der letzteren Art. (Das fast konstante Verhältnis zwischen berechnetem und gefundenem Effekt bei Glykokollzusatz ist zwar auffällig, aber kaum auf einen Fehler des direkt bestimmten Wertes von β zurückzuführen.)

Die Erhöhung der Löslichkeit des Oxalato-Reinecke-Salzes durch Aceton kann auf die Bildung einer Verbindung von Aceton und Reinecke-Ion zurückgeführt werden, wie sie schon *Hantzsch* angenommen hat. Die Bildung einer derartigen Anlagerungsverbindung ergibt einen in erster Annäherung linearen Einsalzeffekt, wie er gefunden wurde. In der gleichen Weise kann der große Effekt von Harnstoff und die Kleinheit der erniedrigenden Wirkung von Alkohol auf das Reinecke-Salz und von Aceton auf die Cyanide erklärt werden.

Glykokoll erhöht die Löslichkeit des Reinecke-Salzes, wie aus der elektrostatischen Theorie zu erwarten ist. Die Wirkung ist aber nicht der Glykokollkonzentration proportional, sondern ungefähr deren Wurzel. Da bei den Löslichkeitsversuchen die gesamte Rhodanidkonzentration bestimmt wurde, kommt ein solcher Effekt zustande, wenn ein Rhodanidion im Komplex durch Glykokoll ersetzt wird. Die Konzentrationen der neugebildeten Substanz und der Rhodanidionen müssen einander gleich sein und deren Produkt ist proportional der Acetonkonzentration. Die analytische Rhodanidkonzentration und wegen der Elektroneutralität auch die Kationenkonzentration steigt deshalb proportional der Wurzel aus der Acetonkonzentration an. Dieser Effekt muß sich dem elektrostatischen überlagern: die Resultate sind innerhalb der Versuchsfehler auch mit einer solchen Überlagerung verträglich, wenn der elektrostatische Effekt ungefähr so groß wie im Falle Glykokoll-Thallobromat oder kleiner ist. Da bei den zuletzt besprochenen einwertigen Komplexsalzen der nichtelektrostatische Effekt sehr bedeutend ist, so ist anzunehmen, daß er im allgemeinen, zumindest bei Komplexionen, nicht vernachlässigbar klein ist.

Die Experimente wurden 1931 bis 1933 im I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien ausgeführt, eine Fortsetzung war beabsichtigt, wurde aber nicht durchgeführt.

Über Bildung und Stabilität der beiden Modifikationen von Naturseide*.

Von

O. Kratky, A. Sekora und **I. Pilz.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. April 1955.)

Eingetrocknetes natives Seidengel liefert ein Röntgendiagramm, welches wir als das von Seide I bezeichnen[1]. Es weist andere Glanzwinkel auf als das Diagramm der gesponnenen Seidenfäden (Seide II) und ist auch linienschärfer. Die vorliegende Mitteilung soll einen Beitrag zur Kenntnis der Stabilitätsverhältnisse der beiden Seidenmodifikationen liefern.

Zum Studium der Beständigkeit der beiden Seidenmodifikationen wurde Seide I in Form des eingetrockneten nativen Seidengels verwendet, Seide II in Form eines Bandes, das durch Dehnen und Walzen des nativen Gels erhalten worden war. Durch Abschaben mit einem scharfen Messer kann man von beiden Präparaten Pulver herstellen, die amorphe Diagramme liefern (Abb. 1 und 2). Die Gitterstruktur wird durch diesen mechanischen Eingriff also in ähnlicher Weise gestört, wie etwa die der Cellulose — nach *K. Heß* — bei feinster Mahlung in der Kugelmühle. Durch Erhitzen der Pulver konnte Rekristallisation herbeigeführt werden. Die dann hergestellten Diagramme sind teilweise besser als die des unpulverisierten Ausgangsmaterials.

Schließlich wurde die Bildung der Seidenmodifikationen aus künstlich hergestellten Seidenlösungen studiert.

* Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *E. Abel*, zu seinem 80. Geburtstag herzlichst und ergebenst gewidmet. *O. Kratky.*

[1] *O. Kratky, E. Schauenstein* und *A. Sekora*, Nature **165**, 319 (1950); **166**, 1031 (1950). — *O. Kratky, E. Schauenstein, A. Sekora, I. Lapp* und *W. Berndt*, Nature **167**, 861 (1951).

Im einzelnen ergaben sich folgende Befunde:

I. Pulver von Seide II ergibt bei Rekristallisation immer wieder das Diagramm von unorientierter Seide II. Die Re-

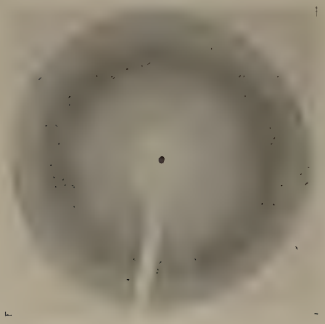


Abb. 1. Pulver von Seide I.

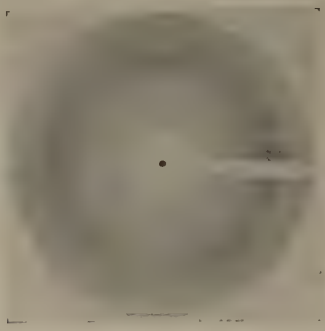


Abb. 2. Pulver von Seide II.

kristallisation wurde durch Erhitzen im geschlossenen Rohr in verschiedenen Medien und durch verschiedene Versuchszeiten durchgeführt. Generell kann man sagen, daß die Gittergüte nach Ablauf einer von

Abb. 3. Kokonseide.

der Temperatur abhängigen Erhitzungszeit einen optimalen Grad erreicht. Wird die Behandlung bei Temperaturen über 120° durchgeführt, so erfolgt gleichzeitig eine langsame Zersetzung der Seide zu einer gallertartigen Masse. Der unzersetzte Anteil, gewonnen durch Abfiltrieren

und Auswaschen, zeigt das unveränderte gutausgebildete Gitter. Durchgeführt wurden Erhitzungsversuche bei 100° durch 2 und 10 Stdn., bei 120° durch 2 und 10 Stdn., bei 130° durch 2 Stdn. und bei 140° durch 10 Stdn. Beim letzten Versuch hatte sich die Seide durch Hydrolyse bereits vollkommen aufgelöst.

Um nun zu studieren, ob bei noch höheren Temperaturen eine Umwandlung der Seide in eine neue Modifikation erfolgt, wurde zur Ausschaltung der hydrolytischen Wirkung des Wassers die Erhitzung auch

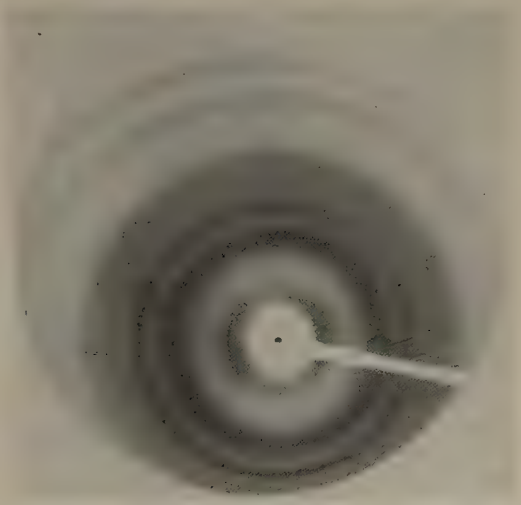


Abb. 4. Kokonfäden, in Stickstoffatmosphäre 10 Stdn. auf 200° erhitzt.

in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt, und zwar bei 160, 180 und 200° je 2 und 10 Stdn. Wieder tritt in allen Fällen das gutausgebildete Diagramm der Seide II auf. Besondere Unterschiede können zwischen den verschiedenen Behandlungen nicht festgestellt werden. Abb. 3 bringt das Diagramm von gewöhnlicher Kokonseide, Abb. 4 — als Beispiel für die rekristallisierten Seiden — das Diagramm des durch 10 Stdn. auf 200° erhitzten Präparats. Der Vergleich zeigt, daß das zweite Diagramm merklich besser ist.

Schließlich wurden auch Erhitzungsversuche in Formamid und Stickstoffatmosphäre durchgeführt, und zwar durch 4 Stdn. bei 120°, 2 Stdn. bei 140° und 6 Stdn. bei 160°. Es erfolgt zunehmend mit der Temperatur und der Erhitzungsdauer eine teilweise Zersetzung zu einer gallertartigen Masse, und wieder zeigt der durch Auswaschen mit Wasser gewonnene Rückstand das gutausgebildete Diagramm der rekristallisierten Seide.

Nach diesen Versuchen haben wir anzunehmen, daß im Sinne unserer bisherigen Auffassung Seide II die stabilere Modifikation des Seidenfibroins darstellt. Der klarere Untergrund und die bessere Ausbildung insbesondere der höher indizierten, weiter außen gelegenen Interferenzen bei den rekristallisierten Seiden deuten darauf hin, daß die Hitzebehandlung den Gitterbau verbessert, ohne daß sich überzeugende Hinweise auf eine Vergrößerung der Kristallite ergeben.

II. Pulver von Seide I gibt bei Hitzebehandlung ein Mischdiagramm von Seide I und Seide II, wobei mit Erhöhung

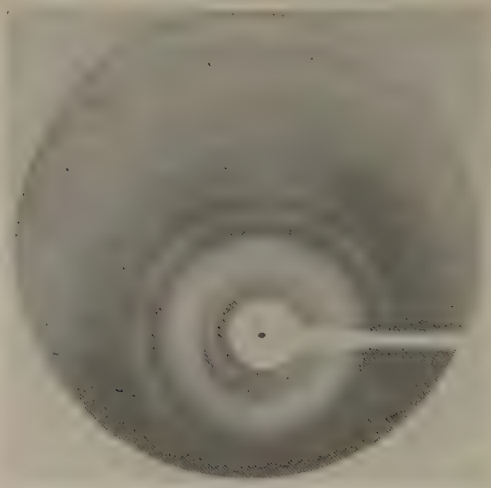


Abb. 5. Pulver von Seide I, in Wasser 10 Stdn. auf 100° erhitzt, typisches Mischdiagramm von Seide I und II.

von Temperatur und Erhitzungsdauer die Bildung der Modifikation II zunimmt. Im einzelnen liegen folgende Versuche vor:

1. Erhitzen durch 2 Stdn. auf 100° im Wasser. Man erhält ein nahezu reines Diagramm von Seide I.

2. Erhitzen durch 10 Stdn. auf 100°, durch 2 Stdn. auf 120° und durch 50 Stdn. auf 50°. In diesen Fällen werden typische Mischdiagramme erhalten (Abb. 5). Die Schärfe eines normalen, von einem ungeschabten Seidenschlauch herrührenden Diagramms der Seide I kann beim Rekristallisationsprozeß nur erreicht werden, wenn man eine gleichzeitige Umwandlung eines merklichen Anteiles in Seide II in Kauf nimmt.

Aus den beschriebenen Versuchen kommt man zur Auffassung, daß die Umwandlung von Seide I in Seide II monotroper Natur ist. Mit diesem Ergebnis im Einklang steht die schon früher gemachte Feststellung, daß durch mechanische Behandlung — Dehnen und Walzen im gequollenen

Zustand — Seide I leicht in Seide II umwandelbar ist[1], nie jedoch die umgekehrte Verwandlung beobachtet wurde.

III. Bildung von Seide I und II aus der renaturierten Lösung. Aus einer, mittels Kupferäthylendiamins künstlich hergestellten und dialysierten, sogenannten „renaturierten" Seidenlösung (*Coleman* und *Howitt*[2]) entsteht nach längerem Stehen ein Gel. Dunstet man dieses *rasch* ein, so erhält man einen hornartigen Körper, der ein ausgezeichnetes Diagramm von Seide I liefert (Abb. 6 und 7). Die Rückführung von Seide II in Seide I, die auf mechanische Weise nicht gelingt, ist also auf dem Umweg über die Lösung möglich.

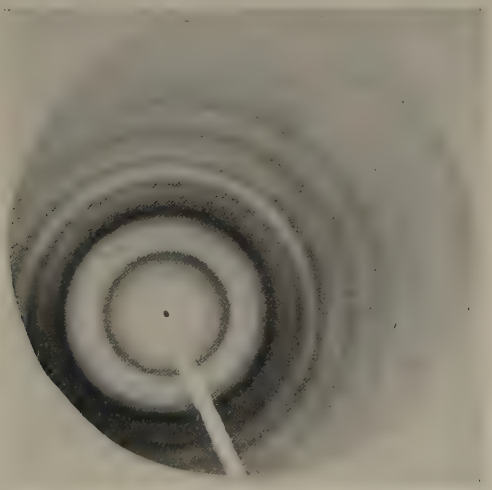


Abb. 6. Diagramm von Seide I, Abstand Präparat-Film 43,5 mm.

Erfolgt jedoch das Eindunsten des renaturierten Gels *langsam*, so wird häufig ein Diagramm erhalten, das dem normalen Diagramm von Seide II sehr ähnlich ist. Wir sehen, daß im Vergleich mit der gewöhnlichen Seide II (Abb. 2) die beiden innersten Interferenzen kaum beobachtbar sind, während die schärferen Interferenzen vollkommen übereinstimmen. Da die beiden innersten verbreiterten Interferenzen der Blättchenebene der bändchenförmigen Micellen zugeordnet werden[3], könnte dieser Unterschied auf eine weitere blätterige Aufspaltung (noch kleinere Dicke) im Falle der renaturierten Seide zurückgeführt werden, so daß es wahrscheinlich berechtigt ist, dieses etwas modifizierte Dia-

[2] *D. Coleman* und *F. O. Howitt*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **190**, 145 (1946).

[3] *O. Kratky*, Z. physik. Chem., Abt. B **5**, 297 (1929). — *O. Kratky* und *S. Kuriyama*, Z. physik. Chem., Abt. B **11**, 363 (1931).

gramm doch dem Gitter der bekannten Seide II zuzuordnen. Wenn man renaturierte Filme, gleichgültig, ob sie das Diagramm von Seide I oder das beschriebene abgewandelte Diagramm von Seide II zeigen, quillt und dehnt, so erhält man, wie wir schon vor längerem festgestellt haben, stets das abgewandelte Diagramm von II in gut orientierter Form[1, 4].

Abb. 7. Diagramm von Seide I, Abstand Präparat—Film 100 mm.

Die Bedingungen, wann aus der renaturierten Lösung durch Gelieren und Eindunsten Seide I und wann Seide II erhalten wird, konnten wir trotz zahlreicher Versuche noch nicht scharf genug definieren. Feststeht aber, daß schnelle Abscheidung bevorzugt zu I, langsame bevorzugt zu II führt, was ebenfalls mit der Ansicht übereinstimmt, daß I die instabile, II die stabile Modifikation ist.

Der Rockefeller Foundation sagen wir für die Bereitstellung von apparativen Hilfsmitteln unseren ergebensten Dank!

[4] *O. Kratky* und *E. Schauenstein*, Faraday Soc. Discussion **1951**, Nr. 11, S. 171.

Strukturuntersuchungen an Siliziden*.

Von

E. Parthé, H. Nowotny und H. Schmid.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien und der Metallwerke Plansee G. m. b. H., Reutte/Tirol.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. April 1955.)

Die Struktur der isotypen Phasen V_3Si_2, Nb_3Si_2, Ta_3Si_2 und Cr_3Si_2 wurden nach dem Vorschlag von *Aronsson* (Raumgruppe D_{2d}^{11}) gerechnet. Die röntgenographische Analyse dieser Phasen spricht mehr für eine Zusammensetzung von M_5Si_3.

Im System Nb—Si und Ta—Si wurde eine isotype Phase gefunden, die als Hoch- bzw. Tieftemperaturmodifikation der „M_3Si_2"-Phasen angesprochen werden kann. Sie läßt sich tetragonal indizieren.

Die durch Kohlenstoff stabilisierten M_5Si_3-Phasen mit $D\,8_8$-Typ bilden bei V_5Si_3—Nb_5Si_3 eine lückenlose Mischreihe, während bei dem Paar V_5Si_3—Zr_5Si_3 möglicherweise eine geringe Mischungslücke besteht.

VSi_2 und $NbSi_2$ sind ebenfalls im festen Zustande lückenlos mischbar; das System VSi_2—$MoSi_2$ zeigt eine sehr starke Löslichkeit auf der VSi_2-Seite. $MoSi_2$ nimmt dagegen nur wenig VSi_2 auf.

Von den Siliziden der Übergangsmetalle aus der 4a-, 5a- und 6a-Gruppe konnten bisher sämtliche Strukturen ermittelt werden mit Ausnahme von jenen Kristallarten, die sich im mittleren Konzentrationsgebiet ausbilden. Wegen der teilweise sehr hohen Stabilität einerseits, aber auch infolge der hier offensichtlich besonders verwickelten Verhältnisse anderseits ist aber gerade die Kenntnis vom Aufbau dieser Phase interessant. Wie in einer vorangegangenen Mitteilung[1, 2] gezeigt

* Herrn Professor Dr. *Emil Abel* aus Anlaß seines 80. Geburtstages in aufrichtiger Verehrung gewidmet.

[1] *E. Parthé, H. Schachner* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **86**, 183 (1955).

[2] Vgl. auch: *H. Nowotny* und *E. Parthé*, Planseeber. **2**, 34 (1954).

wurde, sind sämtliche Phasen mit der Formel M_3Si_2 bzw. M_5Si_3 isotyp für V, Nb, Ta, Cr, Mo und W. Bei diesen Siliziden scheint es sich um reine binäre Phasen zu handeln, das heißt, daß keinerlei Einfluß von C, N_2 und O_2 besteht.

Wie verschiedene Untersuchungen zeigten[3, 4], geben die oben angeführten kleinen Metalloide Anlaß zur Stabilisierung einer unmittelbar anschließenden ternären Phase, welche im $D\,8_8$-Typ kristallisiert. Nach *L. Brewer* und *O. Krikorian*[4] soll im Falle von Zr—Si und Nb—Si ein homogener Übergang von der binären zur ternären $D\,8_8$-Struktur auftreten oder mit anderen Worten, Zr_5Si_3 bzw. Nb_5Si_3 nehmen Kohlenstoff unter Mischkristallbildung auf. Ähnlich dürfte auch der Fall bei Gegenwart von Sauerstoff liegen. Bei anderen Systemen dagegen deuten alle Befunde darauf hin, daß die durch kleine Atome stabilisierte $D\,8_8$-Phase eine echte ternäre Phase ist und auch nur in Anwesenheit von C, N_2 und O_2 — wenn auch sehr geringer Mengen — auftreten kann. So gut wie sicher trifft dies zu für die Silizide der 6a-Gruppe, insbesondere für die ternäre Phase in dem von uns ausführlich studierten System Mo—Si—C[3]. Ähnlich wie bei Mo—Si—C sind auch die Verhältnisse bei Ta—Si—C bzw. Ta—Si—N_2, was den hier in Frage stehenden mittleren Konzentrationsbereich betrifft[4, 5]; allerdings wird hier noch eine weitere Phase angegeben, die als Modifikation des „Ta_3Si_2" (Ta_5Si_3) zu deuten ist. Die Beobachtungen an einem zwar sehr großen Material waren bisher noch immer nicht ausreichend, um eine Aussage zu machen, inwieweit diese zweite Modifikation ein reines oder ein durch geringe Gehalte an C, N_2, O_2 stabilisiertes Silizid ist.

Neuerdings konnte auch von *A. G. Knapton*[5] nachgewiesen werden, daß die reinen Silizide im Mittelgebiet bei V, Nb, Ta, Cr, Mo und W isotyp sind. Dieser Autor ordnet obigen Phasen die Formel M_5Si_3 zu[6]. Zum Nachweis, daß die Silizide mit $D\,8_8$-Struktur keine reinen binären Phasen sind, setzte er jeweils den Reinsiliziden Kohlenstoff (1 bis 2%) zu und erhielt in allen Fällen die $D\,8_8$-Struktur. Es bestehen Anzeichen dafür, daß die Tieftemperaturmodifikation von „Ta_3Si_2" (Ta_5Si_3) der Hochform von „Nb_3Si_2" (Nb_5Si_3) entspricht und umgekehrt.

---

[3] *H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **85**, 255 (1954).

[4] *L. Brewer* und *O. Krikorian*, UCRL 25 44, Univ. of California (1954).

[5] *A. G. Knapton*, Nature **175**, 730 (1955).

[6] Beide Formeln M_3Si_2 und M_5Si_3 sind möglich, da der Unterschied in der Konzentration mit 40 bzw. 37,5 At.-% Si gering ist. Gefügeuntersuchungen machen die Annahme ersterer wahrscheinlich, dagegen sprechen die Röntgenbefunde für M_5Si_3.

Tabelle 1. Auswertung von *Weißenberg*-Aufnahmen von „Cr_3Si_2“ (Cr_5Si_3), Cr-K_α-Strahlung.

Äquator, um *c*-Achse gedreht, $l = 0$.

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{gef.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkung
(200)	62,8	62,7	3,84	ss	
(400)	250,2	250,7	54,8	st	
(600)	565,2	—	0,24	—	
(110)	31,4	31,4	0,38	sss	
(310)	157,0	156,5	12,0	ms	
(510)	408,2	408,0	0,90	sss	
(710)	785,0	783,9	51,6	st	
(220)	125,6	124,9	3,92	ss	
(420)	314,0	312,7	105,7	sst	
(620)	628,0	627,7	31,0	m	
(330)	282,6	282,4	40,4	mst	
(530)	532,8	531,4	8,74	ms	
(730)	910,6	910,6	5,06	ms	
(440)	501,4	500,9	5,44	s^+	
(640)	815,4	—	0,02	—	
(550)	785,0	783,9	63,6	mst	
1. Schichtlinie, $l = 1$.					
(101)	76,1	—	0	—	Da $z = 0{,}25$
(301)	201,7	—	0	—	bzw. 0,75
(501)	452,9	—	0	—	*h 01* alle
(701)	829,7	—	0	—	ausgelöscht
(211)	138,9	139,1	5,36	s	
(411)	327,3	327,4	104,4	sst	
(611)	641,3	—	0,3	—	
(321)	264,5	265,3	48,4	st	
(521)	515,7	514,8	11,2	ms	
(721)	892,5	892,9	24,0	mst	
(431)	452,9	452,9	1,56	ss	
(631)	766,9	766,4	36,6	mst	
(541)	704,1	704,2	11,44	ms	
2. Schichtlinie, $l = 2$.					
(202)	304,4	304,6	80,0	st	
(402)	491,8	493,0	7,52	ms	
(602)	806,8	806,5	95,4	sst	

Fortsetzung der Tabelle 1.

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{gef.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkung
(112)	273,0	274,6	7,88	ms	
(312)	398,6	399,5	0,22	ss	
(512)	649,8	649,5	8,00	ms	
(222)	366,2	367,2	92,8	st	
(422)	555,6	555,0	0,01	sss	
(622)	869,6	870,4	10,6	mst⁻	
(332)	524,2	525,3	7,4	ms	
(532)	774,4	775,2	31,6	mst⁻	
(442)	743,0	743,2	34,4	mst	

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von „V_3Si_2“ (V_5Si_3), Cr-K_α-Strahlung.

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{gef.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkung
(100)	14,77	—	0	—	
(110)	29,6	—	0,23	—	
(001)	58,03	—	0	—	
(200)	59,15	—	1,94	—	
(101)	72,8	—	0	—	
(220)	118,3		1,27	—	
(211)	132,0	—	6,60	—	
(310)	147,7	—	7,30	—	
(301)	191,1	—	0	—	
(002)	232,1	232,1	22,5	sm	
(400)	237,0	238,0	14,6	s	
(321)	250,4	251,5	38,8	mst	
(112)	261,7	—	3,76	—	
(330)	266,0	267,4	10,4	s	
(202)	291,3	292,0	39,3	mst	
(420)	295,7	296,6	50,3	st	K (21$\bar{3}$1) V_5Si_3 $D\,8_8$
(411)	309,4	309,5	97,7	sst	K (30$\bar{3}$0) V_5Si_3 $D\,8_8$
(222)	350,4	350,5	40,7	mst	
(312)	379,8	—	0,19	—	
(510)	384,5	—	0,4	—	
(501)	427,6	—	0	—	
(431)	427,6		1,23		
(402)	469,1	470,0	3,0	sss	
(440)	473,5		1,07		
(521)	486,5	488,0	8,33	ss	
(332)	498,1	498,0	3,03	sss	
(530)	502,7	502,0	3,37	ss	K (31$\bar{4}$1) V_5Si_3 $D\,8_8$
(422)	527,8	—	0,07	—	
(600)	532,5	—	0,014	—	
(103)	537,3	—	0	—	

Fortsetzung der Tabelle 2.

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{gef.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkung
(620)	591,6	592,8	12,37	s	
(213)	596,5	—	0,6	—	
(611)	605,0	—	0,23	—	
(512)	616,6	—	6,3	—	
(303)	655,6	—	0	—	
(541)	664,5	665,0	8,54	ss, d.	
(442)	705,6	705,8	12,83	s	
(323)	714,9	714,5	24,5	m	
(631)	723,5	723,9	32,3	m bis mst	K (41$\bar{5}$0) V_5Si_3 *D* 8_8
(532)	734,8	734,7	27,6	m	
(710)	739,5	739,3	22,7	mst	
(550)	739,5		13,7		
(602)	764,6	765,0	42,5	mst	
(640)	769,0	—	0,01	—	
(413)	773,9	773,8	91,4	sst	
(701)	783,0	—	0	—	
(622)	823,7	824,0	20,1	m	
(721)	842,0	841,0	25,8	m	
(730)	857,5	857,9	13,23	s	
(503)	892,1	—	0	—	
(433)	892,1		4,1		
(004)	α_1 927,0 α_2 929,0	α_1 926,8 α_2 929,5	163,0	ssst	
(800)	946,0	—	1,57	—	
(523)	α_1 949,0 α_2 952,0	α_1 948,6 α_2 952,4	80,17	sst	
(114)	957,6	—	0,028	—	
(651)	α_1 958,9 α_2 960,9	958,2	20,95	s, d.	
(712)	α_1 969,3 α_2 972,5	α_1 969,2	239,0	ssst	
(552)	α_1 969,3 α_2 972,5	α_2 973,0	158,0		

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von „Nb_3Si_2“ (Nb_5Si_3), Cr-K_x-Strahlung.

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{gef.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(100)	13,08	—	0	—
(110)	26,2	—	2,64	—
(001)	51,04	—	0	—
(200)	52,35	—	2,85	
(101)	64,12	—	0	—
(220)	104,8	—	7,29	—
(211)	116,4	117,0	30,2	m
(310)	130,8	131,0	27,2	m

Fortsetzung der Tabelle 3.

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{gef.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(301)	168,8	—	0	—
(002)	204,2	205,0	26,15	m
(400)	209,3	209,0	18,3	s
(321)	221,0	222,0	69,9	st bis sst
(112)	230,4	230,0	11,52	ss
(330)	235,5	236,0	10,5	ss
(202)	256,6	257,0	36,75	mst
(420)	261,8	262,0	56,5	st
(411)	273,5	274,0	104,4	sst
(222)	309,0	309,0	57,3	st
(312)	335,0	—	0,05	—
(510)	340,2	—	0,24	—
(501)	378,2	—	0	—
(431)	378,2		1,49	
(402)	413,5	415,0	1,10	sss
(440)	418,3		0,49	
(521)	430,5	430,5	5,85	sss
(332)	439,7	—	0,22	—
(530)	445,0	—	0,66	—
(422)	466,0	—	0,31	—
(600)	471,2	471,5	1,41	sss
(103)	472,1	—	0	—
(620)	523,8	524,0	13,9	sm
(213)	524,4		3,37	
(611)	535,0	—	0,12	—
(512)	544,4	545,0	13,5	sm
(303)	576,8	—	0	—
(541)	587,5	588,0	17,1	sm
(442)	622,5	624,0	11,6	s
(323)	629,0	630,0	23,2	m
(631)	640,0	641,0	28,7	m
(532)	649,2	649,5	22,8	m⁻
(550)	654,2	654,5	13,85	mst
(710)	654,2		24,6	
(602)	675,2	676,0	42,5	mst
(640)	681,0	682,4	0,03	st bis sst
(413)	681,5		56,3	
(701)	692,2	—	0	—
(622)	728,0	—	2,0	—
(721)	745,0	—	8,0	—
(730)	759,0	—	0,09	—
(503)	786,2	—	0	—
(433)	786,2		2,03	
(004)	α_1 815,2	α_1 817,0	47,7	st bis sst
	α_2 818,0	α_2 819,0		
(523)	838,5	840,0	12,95	s, d.
(800)	839,0		0,36	
(114)	843,2		0,2	
(651)	849,5	850,0	7,04	ss, d.

Fortsetzung der Tabelle 3.

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{gef.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt
(712)	α_1 856,7 α_2 859,0	α_1 857,0	30,4	st bis sst
(552)	α_1 856,7 α_2 859,0	α_2 860,0	19,1	
(204)	869,4	—	0,71	—
(642)	α_1 882,9 α_2 885,5	883,0	134,0	ssst, d.
(820)	α_1 888,5 α_2 890,0	889,0	110,0	ssst, d.
(811)	α_1 899,0 α_2 902,0	900,0	8,78	ss, d.
(741)	α_1 899,0 α_2 902,0		2,8	
(224)	α_1 920,0 α_2 922,3	921,0	8,24	sss, d.
(613)	943,0	—	0,99	—
(660)	α_1 940,0 α_2 943,0	α_1 939,0 α_2 942,0	156,0	ssst
(314)	α_1 946,2 α_2 948,5	α_1 946,0 α_2 949,0	65,0	sst
(732)	α_1 960,9 α_2 963,5	α_1 961,0 α_2 965,0	153,0	ssst
(750)	α_1 967,0 α_2 969,0	968,0	44,8	st, d.

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von „Ta_3Si_2“ (Ta_5Si_3), Cr-K_α-Strahlung.

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{gef.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkung
(100)	13,5	—	0	—	
(110)	27,0	—	8,1	—	
(001)	51,35	—	0	—	
(200)	54,0	—	4,55	—	
(101)	64,85	—	0	—	
(220)	108,0	107,1	19,8	sss	
(211)	118,85	119,8	79,6	mst	
(310)	135,0	135,5	70,5	mst	
(301)	172,9	—	0	—	
(002)	205,0	204,7	45,25	ms	
(400)	216,0	216,5	32,2	s⁻	
(321)	226,9	226,0	97,0	sst	
(112)	232,0	232,0	27,6	s⁻	
(330)	243,0	241,0	15,4	st	K
(202)	259,0	260,0	48,6	mst	
(420)	270,0	269,9	81,5	st, d.	
(411)	280,9	280,8	156,0	ssst, d.	
(222)	313,0	312,7	96,0	sst, d.	

Fortsetzung der Tabelle 4.

(*hkl*)	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{gef.}$	Intensität berechnet	Intensität geschätzt	Bemerkung
(312)	340,0	—	0,58	—	
(510)	351,0	—	0,23	—	
(501)	388,9	—	0	—	
(431)	388,9	—	2,51	—	
(402)	421,0	—	0,57	—	
(440)	432,0	—	0,36	—	
(521)	442,9	—	6,6	—	
(332)	448,0	—	0,15	—	
(530)	459,0	—	0,41	—	
(422)	475,0	—	1,37	—	
(103)	475,5	—	0	—	
(600)	486,0	—	5,15	—	
(213)	529,5	—	10,4	—	
(620)	540,0	543,6	26,5	ss, d	
(611)	550,4	—	0,1	—	
(512)	556,5	560,9	34,2	s, d	
(303)	583,5	—	0	—	
(541)	604,3	604,0	40,0	s, d	
(442)	637,5	637,8	21,3	m, d	
(323)	637,5		46,4		
(631)	658,8	662,8	54,4	mst, d	
(532)	664,5		45,5		
(710)	675,0	674,3	50,3	mst, d	
(550)	675,0		27,6		
(602)	691,0	690,5	91,5	st, d	
(413)	691,0		94,0		
(640)	702,0	—	0,1	—	
(701)	712,3	—	0	—	
(622)	745,5	—	0,6	—	

Die Strukturen der reinen Silizidphasen vom Typ „M_3Si_2" (M_5Si_3).

Von *B. Aronsson*[7] wurde unmittelbar nach unserer letzten Mitteilung[1] ein Strukturvorschlag für das Mo- und W-Silizid angegeben und es zeigte sich, daß damit — wie die Tabellen 1 bis 4 beweisen — die isotypen Phasen bei Vanadin, Niob, Tantal und Chrom in ihrer Struktur vollkommen bestimmt sind. Durch die spezielle Wahl der z-Parameter bei der 8-zähligen Punktlage in D_{2d}^{11} für Si mit 0,75 und der 6-zähligen für das Metallatom mit 0,25 entsteht die von uns angegebene zusätzliche Auslöschung: (*h0l*) nur mit h-gerade und l-gerade. Demnach ist das Raumsystem D_{2d}^{11} charakteristisch, welches im übrigen auch im Falle einer systematischen Auslöschung von (*h0l*) als mögliche Raumgruppe in Frage käme.

[7] *B. Aronsson*, Acta Chem. Scand. **9**, 137 (1955).

In Tabelle 1 sind die Intensitäten einer *Weißenberg*-Aufnahme von „Cr_3Si_2" (Cr_5Si_3) berechnet. Die Übereinstimmung mit der Beobachtung ist im Äquator wie auch auf der I. und II. Schichtlinie ausgezeichnet.

Die folgenden Tabellen 2, 3, 4 geben die entsprechenden Auswertungen für die Pulveraufnahmen. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5. Gitterkonstanten der „M_3Si_2" (M_5Si_3)-Phasen mit Metallen der 5a-Gruppe.

Zusammensetzung nach metallographischem Befund	Zusammensetzung nach röntgenographischem Befund	a (kX · E)	c (kX · E)	c/a
V_3Si_2	V_5Si_3	$9{,}41_0$	$4{,}74_7$	0,505
Nb_3Si_2	Nb_5Si_3	$9{,}99_8$	$5{,}06_2$	0,506
Ta_3Si_2	Ta_5Si_3	$9{,}8_6$	$5{,}0_5$	0,512

Gegenüber den früher mitgeteilten Werten für die Nb-Verbindung sind die neuen etwas genauer. Allerdings können die Gitterparameter grundsätzlich etwas schwanken (geringer homogener Bereich[8] oder auch Verunreinigungen).

In der Folge gelang es, Einkristalle von Nb_5Si_3 und Ta_5Si_3 herzustellen, die jeweils der anderen Modifikation der „M_5Si_3"-Phase bzw. einer ganz eng benachbarten Verbindung entsprachen. Die nach dem Kupfersilizidverfahren erhaltenen Kristalle hatten die Form von rechteckigen Spießen bzw. Plättchen. Erstgenannte stellen die oben beschriebene Form dar, während — wie durch Vergleich mit den Pulveraufnahmen eindeutig erkannt werden konnte — die Plättchen der in dem Mittelgebiet bisher noch identifizierten Phase zukommen.

Von derartigen sehr kleinen Kristallen wurden Drehkristall- und *Weißenberg*-Aufnahmen hergestellt; ihre Auswertung führte ebenfalls auf eine tetragonale, raumzentrierte Elementarzelle mit den Abmessungen: $a = 6{,}55_7$; $c = 11{,}86_0$ für Nb_5Si_3 und: $a = 6{,}50_3$; $c = 11{,}84_9$ für Ta_5Si_3.

Die Systeme V_5Si_3 (C)—Nb_5Si_3 (C) und V_5Si_3 (C)—Zr_5Si_3 (C).

Diese durch Kohlenstoff stabilisierten Silizide weisen im ersten Fall eine lückenlose Mischreihe auf, während bei dem zweiten Paar möglicherweise eine Mischungslücke besteht, was im Hinblick auf derartige Systeme bei den analogen Karbiden oder Nitriden durchaus nicht verwunderlich wäre. Bei den Systemen, die Vanadin und Zirkonium enthalten, ist

[8] *W. Rostocker* und *A. Yamamoto*, Trans. A. I. M. E. 46, 1136 (1954).

die Volumsbedingung meist nur mehr schlecht erfüllt, weshalb z. B. bei VC—ZrC oder VN—ZrN breite Mischungslücken gefunden wurden. Es sei aber bemerkt, daß die Volumsbedingung (bis 15% bei kubischer Struktur, etwa 10% bei nicht kubischer) meist auf Einzelbausteine bezogen wird. Anderseits wird es zweifellos auch Typen geben, bei welchen die Gesamtheit, also die Gitterparameter maßgebend sind. Zudem ist vielleicht gerade bei den Zr-haltigen Systemen zu beachten, daß das

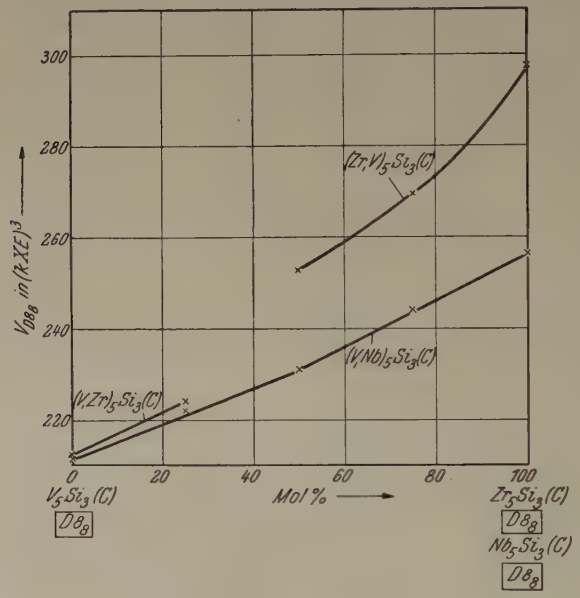


Abb. 1. Verlauf des Zellvolumens bei $V_5Si_3-Zr_5Si_3$ und $V_5Si_3-Nb_5Si_3$.

in dünnen Häuten häufig vorhandene Zr-Oxyd offensichtlich die Diffusion außerordentlich stark herabsetzen kann. Da aber gerade bei den $D\,8_8$-Typen ein glatter Einbau von Verunreinigungen, wie O_2 usw., möglich ist, ja diese Struktur überhaupt erst stabilisiert, erscheint das Problem der weiten Mischkristallbildung bei V_5Si_3(C)—Zr_5Si_3(C) in einem etwas anderen Lichte.

Tabelle 6 bzw. Abb. 1 geben den Verlauf der Gitterkonstanten bzw. des Volumens der Elementarzelle in Abhängigkeit von der Konzentration für die beiden Paare wieder.

Auf Grund der gefundenen Werte für Gitterkonstanten bzw. Volumen könnte man auch bei V_5Si_3(C)—Zr_5Si_3(C) einen lückenlosen Übergang vermuten. Jedoch sind die Ergebnisse — die Probenanzahl ist zu klein — auch mit einer geringen Mischungslücke bei rund 40 Mol-%

Tabelle 6. Zusammensetzung und Gitterkonstanten der untersuchten $D\,8_8$-Legierungen.

V_5Si_3 (C) — Nb_5Si_3 (C) Tempertemp.: 1550° C Mol-% Nb_5Si_3 (C)	Gitterkonstanten in $k\,X\,E$		V_5Si_3 (C) — Zr_5Si_3 (C) Tempertemp.: 1550° C Mol-% Zr_5Si_3 (C)	Gitterkonstanten in $k\,X\,E$	
	a	c		a	c
0	$7{,}12_1$	$4{,}83_2$	0	$7{,}12_1$	$4{,}83_2$
25	$7{,}24_7$	$4{,}88_9$	25	$7{,}25_0$	$4{,}92_6$
50	$7{,}32_4$	$4{,}96_7$	50	$7{,}55_8$	$5{,}11_4$
75	$7{,}45_1$	$5{,}07_0$	75	$7{,}69_4$	$5{,}26_9$
100	$7{,}52_1$	$5{,}23_8$	100	$7{,}87_0$	$5{,}54_7$
Gesamtkohlenstoffgehalt zwischen 0,2 und 0,4 Gew.-% C			Gesamtkohlenstoffgehalt zwischen 0,1 und 0,2 Gew.-% C		

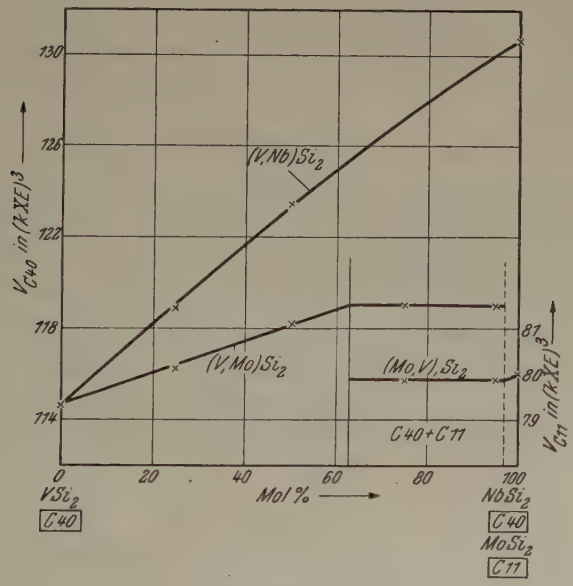


Abb. 2. Verlauf des Zellvolumens bei VSi_2—$NbSi_2$ und VSi_2—$MoSi_2$.

Zr_5Si_3 (C) verträglich. Es fehlt allerdings für die Annahme eines heterogenen Bereiches gerade jene Probe im Zweiphasengebiet. Doch soll nicht verschwiegen werden, daß insbesondere bei der Probe mit 50 Mol-% Zr_5Si_3 (C) zusätzliche Interferenzen beobachtet wurden, die für das Vorhandensein einer weiteren, nicht identifizierbaren Phase sprechen. Die Linien lassen sich weder dem $D\,8_8$-, noch dem „M_3Si_2“ (M_5Si_3)-Typ zuordnen.

Die Systeme VSi_2—$NbSi_2$ und VSi_2—$MoSi_2$.

Auch hier findet man — wie nicht anders zu erwarten — einen lückenlosen Übergang vom VSi_2 zum $NbSi_2$, da einerseits beide zum C 40-Typ gehören und weil anderseits neben der chemischen Ähnlichkeit auch die *Hume-Rothery*-Bedingung erfüllt ist. Die Gitterkonstanten sind aus Tabelle 7, das Zellvolumen aus Abb. 2 zu entnehmen.

Tabelle 7. Zusammensetzung und Gitterkonstanten der untersuchten Disilizidlegierungen.

VSi_2 — $NbSi_2$ Tempertemp.: 1550° C Mol-% $NbSi_2$	Gitterkonstanten in $kX \cdot E$		VSi_2 — $MoSi_2$ Tempertemp.: 1550° C Mol-% $MoSi_2$	Gitterkonstanten in $kX \cdot E$	
	a	c		a	c
0	$4{,}56_2$	$6{,}35_9$	0	C 40 $4{,}56_2$	$6{,}35_9$
25	$4{,}62_2$	$6{,}43_6$	25	C 40 $4{,}58_9$	$6{,}40_3$
50	$4{,}68_1$	$6{,}49_5$	50	C 40 $4{,}59_3$	$6{,}46_9$
100	$4{,}78_5$	$6{,}57_6$	75	C 40 $4{,}60_3$	$6{,}49_5$
				C 11 $3{,}19_5$	$7{,}80_0$
			95	C 40 $4{,}60_5$	$6{,}49_2$
				C 11 $3{,}19_5$	$7{,}83_0$
			100	C 11 $3{,}19_6$	$7{,}83_4$

Das System VSi_2—$MoSi_2$ gehört zum Typus C 40—C 11, wobei VSi_2 große Mengen an $MoSi_2$ (bis rund 65 Mol-% $MoSi_2$) homogen aufnimmt, während $MoSi_2$ nur etwa 3 Mol-% VSi_2 löst.

Wir nehmen die Gelegenheit wahr, an dieser Stelle den Herren Doktor *R. Kieffer* und Dr. *F. Benesovsky* von der Metallwerk Plansee G. m. b. H. in Reutte, Tirol, für die unermüdliche Hilfe, die sie uns während dieser Arbeiten angedeihen ließen, herzlichst zu danken.

Modellversuche zum Standölprozeß*.

Geschwindigkeit der *Diels-Alder*-Reaktion von in Methylstearat gelöster Elaeostearinsäure.

Von

A. Maschka und **G. Müller.**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. März 1955.)

Die neben anderen Reaktionen bei der Standölkochung ablaufende Ringschlußreaktion zweier Fettsäureketten nach *Diels-Alder* wird mit β-Elaeostearinsäure bzw. ihrem Methylester als Modellsubstanz in Methylstearat als Lösungsmittel untersucht. Durch geeignete Wahl der Kochtemperatur können Nebenreaktionen praktisch ausgeschaltet werden. Die Untersuchung des chromatographisch isolierten dimeren Reaktionsproduktes legt den Schluß nahe, daß es zu etwa gleichen Teilen nach zwei näher diskutierten Reaktionswegen gebildet wird. Die Geschwindigkeit der *Diels-Alder*-Reaktion ist im Falle der freien β-Elaeostearinsäure rund doppelt so groß als bei ihrem Methylester.

Einleitung.

Der Standölprozeß ist ein sehr komplexer Vorgang, bei dem im wesentlichen folgende drei Reaktionen ablaufen[1]:

1. Verschiebung isolierter Doppelverbindungen ungesättigter Fettsäuren in konjugierte, die *Isomerisierung*[2];

2. Polymerisation im Sinne einer *Ringschlußreaktion* nach *Diels-Alder*[3];

* Herrn Professor Dr. *E. Abel* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] Vgl. etwa Fortschrittsbericht in Fette u. Seifen **53**, 466 (1951), wo sich eine diesbezügliche Literaturzusammenstellung befindet.

[2] *J. Scheiber*, Farbe u. Lack **1929**, 585.

[3] *C. P. A. Kappelmeier*, Farben-Ztg. **38**, 1018, 1077 (1933).

3. Molekülvergrößerung durch *Umesterung* der durch die *Diels-Alder*-Reaktion entstandenen, durch Ringe miteinander verbundenen Polyfettsäuren verschiedener Glyceridmoleküle[4].

Mehrere Arbeiten beschäftigen sich mit der Aufklärung des Standölprozesses[5, 6]; dabei dienten als Versuchssubstanzen sowohl die natürlichen trocknenden Öle, wie auch die in ihnen enthaltenen Fettsäuregemische bzw. deren einfache Ester. Bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener ungesättigter Fettsäuren entstehen naturgemäß keine einheitlichen, aber einander ähnliche Reaktionsprodukte, die schwer zu trennen sind, so daß sich die Untersuchung solch eines Gemisches recht schwierig gestaltet.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, allein die Ringschlußreaktion zwischen zwei definierten Fettsäureketten zu erfassen. Dazu ist es notwendig, mit einer solchen Modellsubstanz zu arbeiten, daß Isomerisierung und Umesterung nicht stattfinden können bzw. wirkungslos bleiben. Wir wählten β-Elaeostearinsäure bzw. deren Methylester (weiterhin kurz als β-ES bzw. β-EE bezeichnet); beide können relativ leicht und in hoher Reinheit hergestellt werden. Zur Erreichung eines leicht meßbaren Reaktionsablaufes wurde nicht die Kochung der Substanzen selbst verfolgt, sondern die ihrer Lösungen im indifferenten Lösungsmittel Methylstearat.

Als Hilfsmittel zur Isolierung und Charakterisierung sowie zur Konzentrationsbestimmung der entstehenden Produkte gelangten zur Anwendung: die Chromatographie, die Bestimmung des Molekulargewichtes (Methode *Rast*[7, 8]), der Jodzahl, der Dichte, der Refraktion und der UV-Absorption.

Experimentelles.

Herstellung der Ausgangsprodukte.

β-Elaeostearinsäure bzw. deren Methylester wurden nach der von *Kaufmann* beschriebenen Methode hergestellt[9]:

Holzöl wurde in Leichtbenzin und unter Zusatz von kleinen Jodmengen während mehrerer Tage gekocht. Dabei wandelt sich die α-ES der Glyceride in die äußerst schwer lösliche β-Form um. Das β-ES-Glycerid wurde mehrmals aus Leichtbenzin umkristallisiert und anschließend mit alkohol. KOH

---

[4] Vgl. etwa *E. W. Ebey* und *M. W. Formo*, J. Amer. Oil Chem. Soc. **26**, 207 (1949). — *A. Maschka* und *A. Mendl*, J. Polymer Sci. **5**, 429 (1950). — *H. Normann*, D. R. P. 417215.

[5] Vgl. etwa *T. F. Bradley* und *H. F. Pfann*, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **32**, 694 (1940). — *T. F. Bradley* und *W. B. Johnston*, ibid. **32**, 802 (1940).

[6] *T. F. Bradley* und *D. Richardson*, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **32**, 963 (1940).

[7] *K. Rast*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1051, 3727 (1922).

[8] *H. Böhme*, Angew. Chem. **52**, 58 (1939).

[9] *H. P. Kaufmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1390 (1926).

unter Benzolzusatz verseift. Die freie Fettsäure wurde so oft aus Methanol umkristallisiert, bis sich Schmelzpunkt und UV-Absorption nicht mehr änderten, und sodann mit absol. Methanol unter Zusatz von Aktivkohle und trockenem Salzsäuregas verestert. β-EE ist flüssig und hatte folgende Kennzahlen:

Dichte d_4^{20} 0,9014, Refraktion n_D^{20} 1,5120, Jodzahl (*Wijs*) 180,2, Säurezahl 3,0.

Die für Vorversuche verwendeten Methylester der *Holzölfettsäuren* wurden durch Verseifung von Holzöl und Veresterung der freien Säuren mit absol., HCl-haltigem Methanol hergestellt. Anschließend wurde bei 12 mm Hg fraktioniert.

Kennzahlen: Jodzahl nach *Wijs* 160, Molekulargewicht 530, Gehalt an α-EE 39,8%, Gehalt an konj. Dienen 5,2%.

Methylstearat wurde durch Veresterung gereinigter Stearinsäure mit absol., HCl-enthaltendem Methanol hergestellt und bei 4 mm Hg fraktioniert. Da bei längerem Stehen die Jodzahl des Methylstearats von 1,5 auf 2,1 anstieg, wurde vor jeder Verwendung erneut destilliert. Die Jodzahl betrug dann 1,3 bis 1,4.

Da die Verbindungen infolge ihres ungesättigten Charakters leicht oxydabel sind, verwendeten wir bei allen Operationen als Schutzgas Kohlensäure, die einer Bombe entnommen und nach Reinigen mittels Pyrogallol und Schwefelsäure in das Reaktionssubstrat eingeleitet wurde. Die Kochung erfolgte in einem im Luftbad erhitzten Rundkolben, der mit einem absteigenden Kühler versehen war, um kondensierbare flüchtige Bestandteile zu erfassen.

In Tabelle 1 sind die Bedingungen für die einzelnen Kochungen wiedergegeben. Die günstige Reaktionstemperatur ergab sich aus Vorversuchen zu 250° C.

Die *Konzentrationsbestimmung* der konjugierten Diene und Triene erfolgte in der üblichen Weise (vgl. etwa [6, 10–13]) auf spektrographischem Wege; die Messungen wurden an einem Universalspektrographen von Zeiß nach der von *Scheibe* und Mitarbeitern[13] angegebenen Methode vorgenommen. Für die kristallisierte β-ES fanden wir an unserem Präparat für den spezifischen Extinktionskoeffizienten die Werte: $\log \varepsilon' = 2{,}25$ (2680 Å) und $\log \varepsilon' = 1{,}22$ (2315 Å), die wir für die weiteren Berechnungen anwendeten. Für die Konju-Diene verwendeten wir den Wert $\log \varepsilon' = 2{,}075$ (2315 Å)[12].

Zur qualitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte wurde die *Adsorptionstrennung* durch aktiviertes Aluminiumoxyd herangezogen. Standardisiertes Aluminiumoxyd nach *Brockmann* (Merck) wurde mit chemisch reinem Aluminiumoxyd (Korngröße 0,06 bis 0,075 mm) im Gewichtsverhältnis 1 : 2 gemischt. Diese Mischung wurde mit Wasser angeteigt und nach mehrstündigem Stehen auf etwa 300° C erhitzt. Diese Operation wurde einige Male wiederholt.

---

[10] *M. Pestemer*, Fette u. Seifen **48**, 78 (1941).

[11] *H. P. Kaufmann*, Fette u. Seifen **52**, 212 (1950).

[12] *H. P. Kaufmann*, Fette u. Seifen **53**, 445 (1951).

[13] *G. Scheibe*, *F. May* und *H. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1331 (1924).

Die in Leichtbenzin gelösten Proben wurden mittels Tropftrichter aufgegeben. Zur Entwicklung der vorerst nur in einer schmalen obersten Schicht adsorbierten Fettsäureester wurde nun so lange Leichtbenzin nachgegeben, bis sich die Substanz über die ganze Säule verteilt hatte. Unter der UV-Analysenlampe gaben sich durch verschiedene Fluoreszenzfarben mehrere Zonen zu erkennen, die sodann mechanisch sorgfältig getrennt und mit einer Mischung Äther-Aceton 1 : 1 eluiert wurden. Das Abdampfen des Eluationsmittels erfolgte auf dem Wasserbad; die letzten Spuren wurden im Vak. entfernt. Bei dieser Behandlung veränderte sich die Substanz nicht, wie ein Blindversuch mit Holzölfettsäuren bewies.

Dichte und Refraktion wurden nach den üblichen Methoden, aber bei 40° C bestimmt, da die Proben infolge des Gehaltes an Methylstearat bei 20° C fest waren.

Die *Wijssche Jodzahlmethode* liefert bei fast allen natürlichen ungesättigten Fettsäuren theoretische Werte, versagt aber bei drei und mehr konjugierten Doppelbindungen in einer Fettsäurekette. Man findet daher bei der Untersuchung von Elaeostearinsäure nach der *Wijs*schen Methode Werte, die etwas über denen liegen, die sich aus zwei Doppelbindungen berechnen lassen. Die Reproduzierbarkeit der Analysenmethoden betrug bei unseren Untersuchungen:

Jodzahl nach *Wijs*: $\pm$ 2% bei niedriger Jodzahl (unter 30), $\pm$ 0,5% bei hoher Jodzahl (über 100); Molekulargewicht: $\pm$ 6%; Spektralanalyse: $\pm$ 2,5%.

Versuchsergebnisse und Diskussion.

Die *Diels-Alder*-Reaktion der Elaeostearinsäure kann nach zwei Richtungen verlaufen (Abb. 1 und 2): im Sinne einer intramolekularen[14] oder einer intermolekularen Ringbildung. Für die Standölbildung ist vor allem die Reaktion nach Abb. 2 wesentlich, weil dabei aus zwei Molekülen β-EE ein dimeres Produkt entsteht, das zwei durch einen

Abb. 1. Die intramolekulare Ringbildung.

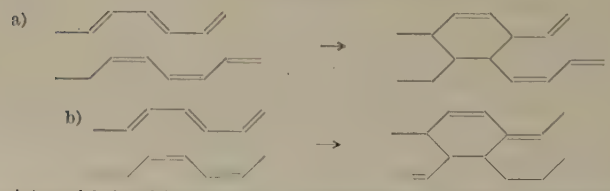


Abb. 2. Die intermolekulare Ringbildung. a) „Ringlinolsäure" mit konj. Doppelbindungen. b) „Ringlinolsäure" mit isol. Doppelbindungen.

Ring verbundene Fettsäureketten mit je zwei übriggebliebenen Doppelbindungen enthält. Diese durch einen Ring verbundenen Linolsäurereste

[14] *Ch. Chin*, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **53**, 283, 330 (1950); nach Referat in Fette u. Seifen **53** (1951).

— im folgenden abgekürzt RLS genannt — können zu neuerlichen *Diels-Alder*-Reaktionen Anlaß geben:

1. Als Partner, der mit *zwei* — und zwar konjugierten — Doppelbindungen an einer intermolekularen Reaktion beteiligt ist;

2. als Partner, der nur mit *einer* Doppelbindung an der Reaktion teilnimmt;

3. nach *Bradley* und Mitarbeitern[5, 6] sollen zwei durch einen Ring verbundene Fettsäureketten miteinander noch eine weitere Ringbildung eingehen können, wobei bicyclische Produkte entstehen.

Es wurde getrachtet, ausschließlich jene Cyclohexenringbildung — insbesondere ihren zeitlichen Ablauf — zu erfassen, die durch eine Reaktion zwischen zwei Molekülen β-EE zustande kommt; diese Reaktion wird weiterhin als „Hauptreaktion" bezeichnet.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Versuche zahlenmäßig wiedergegeben.

Vorversuche mit Holzölfettsäuremethylester.

Die Vorversuche gaben über diejenigen Versuchsbedingungen Aufschluß, durch welche Nebenreaktionen ausgeschaltet werden können.

Die graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes der ersten Kochungen (Abb. 3) zeigt alle Merkmale einer Standölkochung; der Gehalt an Konju-Trienen nimmt im Laufe der Kochung ab, was bedeutet, daß Reaktionen stattfinden, die Doppelbindungen verbrauchen. Ebenso nimmt die Jodzahl deutlich ab, was auf Nebenreaktionen hinweist, an denen isolierte und einfach konjugierte Doppelbindungen beteiligt sind. Denn hätte nur die Hauptreaktion stattgefunden, so wäre die Jodzahl gleich geblieben, weil ja einerseits die *Wijs*sche Jodzahl von 3 konjugierten Doppelbindungen praktisch nur 2 anzeigt und anderseits aus 2 Molekülen EE zwei durch einen Ring verbundene Linolsäuren entstehen, so daß sich die Zahl der erfaßbaren Doppelbindungen nicht ändert.

Besonders aufschlußreich ist der Verlauf der Konzentrationsänderung der Konju-Diene, der ein ausgeprägtes Zwischenmaximum aufweist, was ein Beweis dafür ist, daß auch RLE mit konjugierten Doppelbindungen am Gesamtumsatz maßgeblich sind. Das Auftreten dieses Maximums bei Standölkochungen wurde schon mehrfach (vgl. etwa [15]) beobachtet.

Konju-Diene können auf folgende zwei Arten entstehen:

1. durch Dienreaktion zweier Moleküle EE (vgl. Abb. 2a);

2. durch Isomerisierung isolierter Doppelbindungen. Im ersten Falle müßte die starke Zunahme der Konju-Diene zeitlich zusammenfallen mit dem steilen Konzentrationsabfall der Konju-Triene, was aber nicht

[15] *M. Pestemer* und *J. Tschinkel*, Fette u. Seifen **50**, 153 (1943).

zutrifft. Demnach kann die Zunahme der Konju-Diene nur durch Isomerisierung entstanden sein. Um sowohl diese Reaktion, wie auch das Abreagieren der entstandenen Konju-Diene zu verhindern, wurde die

Tabelle 1.

1. Kochung. Etwa 15 g Holzölfettsäurenmethylester (wesentl. Bestandteil α-EE) in 100 g Methylstearat; 285° C.

Kochdauer (Stdn.)	Konzentration c (Gew.-%)		Jodzahl	Dichte d_4^{40}	Refraktion n_D^{40}
	Konju-Triene	Konju-Diene			
0	c_0* = 3,16	0,99	20,2	0,8546	1,4402
1	1,26	1,09	19,9	0,8558	1,4400
2	0,80	1,14	17,9	0,8560	1,4398
3	0,63	1,63	16,8	0,8562	1,4398
4	0,40	1,82	16,3	0,8564	1,4395
6	0,25	1,13	15,2	0,8570	1,4394
8	0,19	1,01	14,8	0,8574	1,4395
10	0,06	0,94	14,7	0,8575	1,4396

2. Kochung. Etwa 15 g Holzölfettsäurenmethylester (wesentl. Bestandteil α-EE) in 100 g Methylstearat; 250° C.

Kochdauer (Stdn.)	Konzentration c (Gew.-%)		Jodzahl	Dichte d_4^{40}	Refraktion n_D^{40}	Mol.-Gewicht
	Konju-Triene	Konju-Diene				
0	c_0* = 4,08	0,86	17,6	0,8540	1,4412	390
1	3,16	0,89	17,4	0,8546	1,4405	—
2	2,57	0,91	16,8	0,8556	1,4404	—
3	2,04	1,07	16,8	0,8558	1,4405	—
4	1,70	1,09	16,3	0,8560	1,4406	—
6	1,35	0,95	16,0	0,8565	1,4408	—
8	1,25	0,67	15,8	0,8570	1,4410	480

3. Kochung. Etwa 18 g β-Elaeostearinsäure in 80 g Methylstearat; 250° C.

Kochdauer (Stdn.)	Konzentration c (Gew.-%)		Jodzahl	Dichte d_D^{40}	Refraktion n_D^{40}
	Konju-Triene	Konju-Diene			
0	c_0* = 6,45	0,32	13,2	0,8564	1,4420
1	4,17	0,85	13,0	0,8570	1,4422
2	3,55	0,92	13,0	0,8575	1,4423
3	3,02	0,97	12,8	0,8578	1,4426
4	2,57	1,00	12,8	0,8580	1,4428
6	1,86	1,07	12,8	0,8583	1,4428
8	1,48	1,06	12,8	0,8585	1,4428

* Als Anfangskonzentration c_0 wird der Gehalt (Gew.-%) der jeweils 1. Probe bezeichnet, die nach Erreichen der Reaktionstemp. dem Substrat entnommen wurde.

4. Kochung. Etwa 25 g β-Elaeostearinsäuremethylester in 100 g Methylstearat; 250° C.

Kochdauer (Stdn.)	Konzentration c (Gew.-%)		Jodzahl	Dichte n_D^{40}	Refraktion n_D^{40}	Mol.-Gewicht	
	Konju-Triene	Konju-Diene				ber.**	gef.
0	c_0* = 20,0	1,15	43,3	0,8618	1,4514	298	286
1	12,9	3,26	42,1	0,8659	1,4501	—	—
2	8,3	3,45	41,1	0,8666	1,4496	333	345
4	5,75	3,61	40,7	0,8685	1,4491	338	330
6	4,5	3,31	40,5	0,8694	1,4487	—	—
8	3,6	3,00	40,2	0,8701	1,4487	345	358
10	2,95	2,95	40,0	0,8706	1,4487	348	340
12	2,45	2,92	39,9	0,8710	1,4488	350	367

5. Kochung. Etwa 13 g β-Elaeostearinsäuremethylester in 100 g Methylstearat; 250° C.

Kochdauer (Stdn.)	Konzentration c (Gew.-%)		Jodzahl	Dichte d_4^{40}	Refraktion n_D^{40}	Mol.-Gewicht
	Konju-Triene	Konju-Diene				
0	c_0* = 8,3	0,46	17,5	0,8542	1,4424	392
1	6,6	0,94	17,1	0,8553	1,4419	—
2	5,25	1,24	17,0	0,8559	1,4418	—
4	3,8	1,15	16,9	0,8565	1,4416	320
6	3,0	1,07	16,8	0,8569	1,4416	—
8	2,45	1,05	16,5	0,8572	1,4417	—
10	2,04	1,14	16,3	0,8575	1,4417	—
12	1,72	1,10	16,0	0,8577	1,4418	340

Kochtemperatur gesenkt. Bei 250° C — 2. Kochung — tritt dieses Zwischenmaximum kaum noch in Erscheinung (Abb. 4). Die folgenden Kochungen wurden deshalb bei 250° C durchgeführt.

Hauptversuche mit β-Elaeostearinsäure(methylester).

Zur 3. Kochung wurde β-ES, bei der 4. und 5. Kochung β-EE verwendet, um feststellen zu können, ob ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit der freien Säure und ihres Esters besteht. Die Kochungen verliefen einander sehr ähnlich; die Vorgänge werden an Hand der Ergebnisse der 4. Kochung — mit der höchsten Konzentration an reaktionsfähiger Substanz — diskutiert (Abb. 5).

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der chromatographischen Trennung der Endprodukte dieser Kochung wiedergegeben.

** Berechnet auf Grund der Annahme, daß durch Abreagieren der Konju-Triene Dimere gebildet werden.

Tabelle 2. Chromatogramm des Endproduktes der 4. Kochung. 5 ml Probe, gelöst in 50 ml Leichtbenzin, entwickelt mit 250 ml Leichtbenzin; Länge der Kolonne 33 cm.

Schicht	Schicht-dicke (cm)	Fluoreszenz-farbe	Mol.-Gewicht	Jodzahl	Gehalt (Gew.-%) an Konju-Trienen	Gehalt (Gew.-%) an Konju-Dienen
I	1	lila	310	164	70,0	2,0
II	2	gelb				
III	8	rotviolett	530	150	1,9	23,0
IV	20	rotbraun	286	38	—	0,8

Die Eluate der Schichten I und II wurden wegen der geringen Substanzmengen gemeinsam untersucht. Das Spektrogramm zeigte, daß das Eluat zum größten Teil aus nicht umgesetztem β-EE bestand.

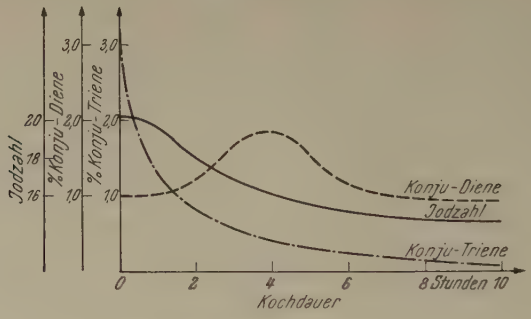


Abb. 3. Reaktionsverlauf der 1. Kochung (285° C).

Das Eluat der Schicht III, ein hellgelbes Öl von auffallend hoher Viskosität, enthielt dimeres Reaktionsprodukt, wie an Hand des hohen Molekulargewichtes und der Jodzahl zu ersehen ist, außerdem aber noch Methylstearat, und zwar etwa 15%, wie aus Jodzahl und Molekulargewicht berechnet werden kann. Aufschlußreich ist der hohe Gehalt an Konju-Dienen: Wie in Abb. 2 dargestellt, können zwei Moleküle β-EE nach zwei Arten miteinander reagieren:

a) Eines der beiden Moleküle beteiligt sich mit einer, und zwar mit einer *endständigen* Doppelbindung. Aus diesem Molekül entsteht ein RLE mit konj. Doppelbindungen. Aus der UV-Adsorption ergibt sich für das Eluat der Schicht III ein Gehalt von 23 Gew.-% Konju-Dienen — also Fettsäureketten mit 2 konjugierten Doppelbindungen —, die offenbar in Form von Konju-RLE vorliegen. In dem dimeren Produkt kann nur einer der beiden RLE konj. Doppelbindungen enthalten. Daraus folgt, daß 46% des Eluats aus dimerem Reaktionsprodukt bestehen, das durch *diese* Reaktion entstanden ist.

b) Eines der β-EE-Moleküle beteiligt sich mit der *mittelständigen* Doppelbindung an der Reaktion, wodurch RLE mit isolierten Doppelbindungen gebildet wird.

Es gibt doppelt so viele Möglichkeiten für die Reaktion nach a, weil die Zahl der endständigen Doppelbindungen zweimal so groß ist als die der mittelständigen. Tatsächlich verlaufen aber beide Reaktionen—wie sich aus 46% RLE mit konj. Doppelbindungen ergibt — etwa im gleichen Ausmaß.

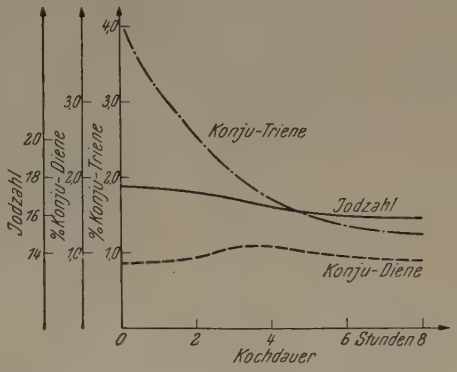


Abb. 4. Reaktionsverlauf der 2. Kochung (250° C).

Bei dieser Kochung fällt — wie Abb. 5 zeigt — die Periode des steilen Abfalles der Konzentration der Konju-Triene zusammen mit der Zunahme

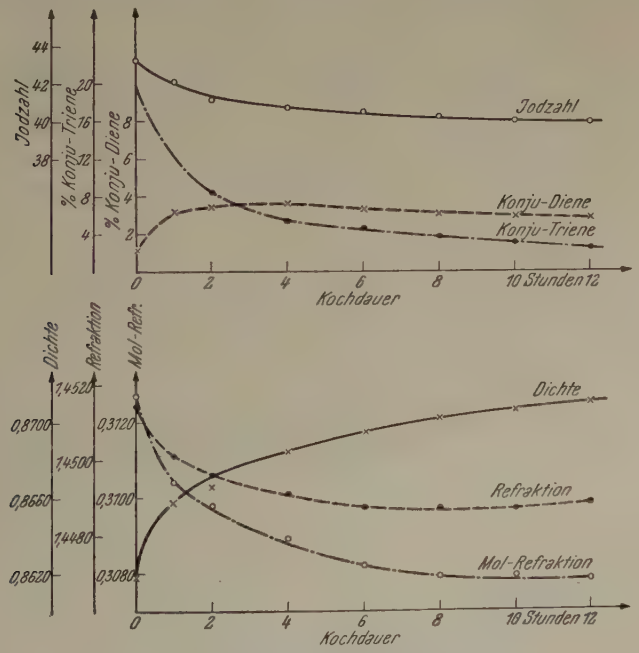


Abb. 5. Reaktionsverlauf der 4. Kochung (250° C).

der Konju-Diene. Dieses zeitliche Zusammenfallen spricht dafür, daß die Konju-Diene nicht durch Isomerisierung, sondern durch Reaktion a entstehen. Die Schicht IV enthielt zum größten Teile Methylstearat.

Ein trimeres Produkt konnte nicht nachgewiesen werden. Ebensowenig wurde ein bicyclisches Produkt (vgl. Abb. 6) gefunden, wie es unter anderem *Bradley* und Mitarbeiter[5, 6] bei der Kochung von Holzölfettsäureestern erhalten hatten.

Abb. 6. Die Bildung bicyclischer Reaktionsprodukte.

Zusammenfassend ergibt sich somit folgendes: Durch die Kochung entsteht vorwiegend dimeres Reaktionsprodukt. Die Jodzahl zeigt, daß jede Fettsäurekette noch zwei Doppelbindungen enthält. Da ein Teil

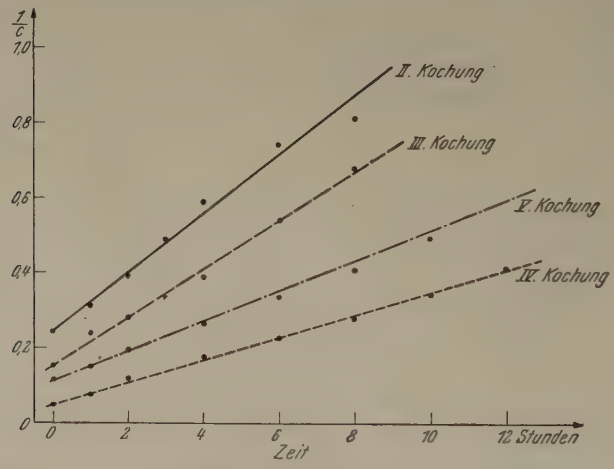


Abb. 7. Die Kinetik der *Diels-Alder*-Reaktion von β-Elaeostearinsäure. ($1/c$ gegen t, c in Gew.-%.)

der Doppelbindungen in konjugierter Form vorliegt, hat β-EE nach beiden der diskutierten Reaktionsmöglichkeiten reagiert. Aus dem Fehlen eines trimeren Produktes folgt, daß das Ausmaß der Nebenreaktionen zwischen β-EE und den Dimeren gering ist, was sich auch aus der nur geringen Abnahme der Jodzahl im Verlaufe der Kochungen ergibt.

Reaktionsgeschwindigkeit der *Diels-Alder*-Reaktion.

Die kinetische Auswertung der Versuchsdaten erlaubt es, die Ordnung der Ringschlußreaktion zwischen 2 Molekülen β-EE und den Geschwindigkeitskoeffizienten zu ermitteln. Legt man das Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung

$$-\frac{dc}{dt} = k\,c^2$$

Tabelle 3. Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Reaktionszeit (Min.)	Konzentration der Triene = c (Gew.-%)	$\frac{1}{c}$	$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}\right)$
		3. Kochung.	
0	6,45	0,155	
60	4,17	0,240	$1{,}42 \cdot 10^{-3}$
120	3,55	0,282	1,06
180	3,02	0,331	0,98
240	2,57	0,389	0,98
360	1,86	0,538	1,06
480	1,48	0,676	1,08
		Mittelwert:	$1{,}10 \cdot 10^{-3}$
		4. Kochung.	
0	20,0	0,050	
60	12,9	0,078	$0{,}47 \cdot 10^{-3}$
120	8,3	0,120	0,58
240	5,75	0,174	0,52
360	4,5	0,222	0,48
480	3,6	0,278	0,47
600	2,95	0,339	0,48
720	2,45	0,408	0,50
		Mittelwert:	$0{,}50 \cdot 10^{-3}$
		5. Kochung.	
0	8,3	0,120	
60	6,6	0,152	$0{,}53 \cdot 10^{-3}$
120	5,25	0,191	0,59
240	3,8	0,263	0,59
360	3,0	0,333	0,59
480	2,45	0,408	0,60
600	2,04	0,491	0,62
720	1,72	0,582	0,64
		Mittelwert:	$0{,}60 \cdot 10^{-3}$

zugrunde und setzt für c die spektrographisch bestimmten Werte der Konzentration von β-EE, dann erhält man, wie Tabelle 3 und Abb. 7 zeigen, innerhalb eines Versuches gangfreie Werte. Die Übereinstimmung zwischen den vergleichbaren Versuchen 4 und 5 ist hinreichend.

Wie sich aus dem gegenüber Versuch 4 und 5 annähernd doppelt so großen Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten der 3. Kochung ergibt, reagiert freie β-ES wesentlich schneller als ihr Methylester.

Zur Kenntnis der Brenztraubensäure.*

II. Mitteilung, zugleich X. Mitteilung: Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues.

Von

V. Prey, E. Waldmann und H. Berbalk.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 28. April 1955.)

Bei der Behandlung der Brenztraubensäure mit wäßrigen Alkalien tritt zuerst fortschreitende Aldolisierung ein. Aus den dabei entstehenden Kondensaten werden durch Lactonisierung, Lactolisierung und irreversible Ringbildung Ketovalerolactocarbonsäure, Parabrenztraubensäure und Methyl-dihydrotrimesinsäure gebildet. Als Nebenprodukt kann Oxalsäure nachgewiesen werden. Bei höheren Temperaturen und Alkalikonzentrationen tritt die Ringbildung zur Methyldihydrotrimesinsäure in den Vordergrund.

Wir haben seinerzeit darauf hingewiesen[1], daß bei der Behandlung von Glycerinaldehyd und auch von Dioxyaceton mit verdünnten Alkalien Brenztraubensäure (BTS) papierchromatographisch nachgewiesen werden kann. Gleichzeitig traten dabei auch Substanzen auf, deren R_f-Werte mit den R_f-Werten von Stoffen übereinstimmten, die wir bei der alkalischen Behandlung von BTS unter ähnlichen Bedingungen erhielten. Wir konnten daher annehmen, daß diese Stoffe Umwandlungs- bzw. Kondensationsprodukte der BTS sind.

Wir stellten später[2] alle aus der Literatur[3] bekannten Körper her, die durch Behandlung von BTS mit wäßrigen Alkalien namentlich in der Wärme entstehen.

* Herrn Prof. Dr. *E. Abel* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *V. Prey, E. Waldmann, H. Berbalk* und *F. Ludwig*, Mh. Chem. **84**, 551 (1953).

[2] *E. Waldmann, V. Prey* und *F. Jellinek*, Mh. Chem. **85**, 872 (1953).

[3] *C. Voelkel*, Ann. Chem. **89**, 57 (1854). — *C. Boettinger*, Ann. Chem. **172**, 241, 258 (1874); **188**, 293 (1877); **208**, 122 (1880).— *C. Finck*, Ann. Chem. **122**, 182 (1862).

Diese Stoffe, die Ketovalerolactocarbonsäure (KVL), die Parabrenztraubensäure (PBTS), die Methyldihydrotrimesinsäure (MDTS), die Uvitinsäure (US) wurden in den von uns schon früher angegebenen[6] Lösungsmittelgemischen auf- und absteigend chromatographiert.

Keine dieser von uns rein dargestellten und wohldefinierten Substanzen zeigte aber absteigend chromatographiert den R_f-Wert 0,06, den wir immer auffanden, wenn wir BTS mit Alkalien behandelten und vom Reaktionsgemisch eine papierchromatographische Analyse durchführten.

Ließen wir wäßrige Alkalien verschiedener Konzentration, bei verschiedener Temperatur und Zeit auf KVL und PBTS einwirken, so wurden diese mehr oder weniger zu BTS rückgespalten; die chromatographische Untersuchung der Reaktionsgemische ergab wieder neben BTS das Vorliegen einer Substanz mit dem R_f-Wert 0,06.

Wir fanden später, daß beim Erhitzen von BTS mit einem großen Überschuß von 1 n Natronlauge auf 100° während 1 Std. ein Reaktionsgemisch entstand, das, wie die chromatographische Analyse ergab, größere Mengen der fraglichen Substanz (R_f 0,06) enthalten mußte. Bei der Aufarbeitung erhielten wir schließlich einen festen Körper mit dem Schmp. 245 bis 250° und dem R_f-Wert 0,70, der nur mehr mit Spuren der Substanz (R_f 0,06) verunreinigt war.

Die Substanz vom Schmp. 245 bis 250° (R_f 0,70) konnte von uns als MDTS identifiziert werden.

Da die MDTS nach *L. Wolf*[4] beim Erhitzen vom BTS mit 10 n wäßriger NaOH auf 100° in 80%iger Ausbeute entsteht, war es naheliegend, das dabei anfallende Reaktionsgemisch auch auf das Vorhandensein der Substanz mit R_f 0,06 zu untersuchen. Die Aufarbeitung ergab, wie schon *Wolf* berichtete, MDTS, Natriumoxalat und einen Sirup (II). Bei der papierchromatographischen Analyse zeigte der Sirup ein Kontinuum von R_f 0,06 bis 0,70 (MDTS) mit Schwerpunkten bei R_f 0,11 (PBTS) und R_f 0,33 (KVL) (siehe exper. Teil).

Zur Identifizierung der Oxalsäure stellten wir aus dem Natriumoxalat durch Ionentausch mit Amberlit JR 120 die freie Säure her, die nach Einengen und Kristallisieren einen Schmp. von 189° zeigte.

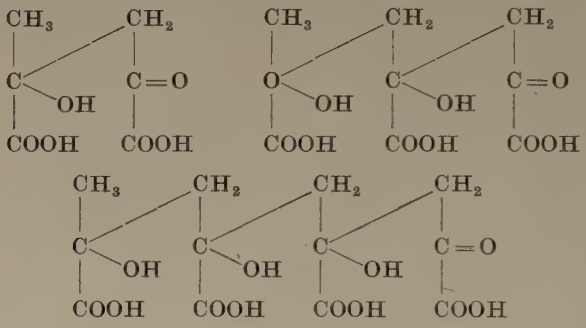
Die papierchromatographische Untersuchung der Oxalsäure ergab einen R_f-Wert 0,06. *Dies bedeutet, daß die bei der Behandlung von Brenztraubensäure mit wäßrigen Alkalien auftretende Substanz (R_f-Wert 0,06) als Oxalsäure angesprochen werden muß.*

Ein Versuch, bei welchem BTS mit 1 n NaOH auf 100° erhitzt wurde, ergab bei entsprechender Aufarbeitung (siehe exper. Teil) ebenfalls MDTS, Natriumoxalat und einen Sirup (I), der eine ähnliche Zusammensetzung zeigte wie der Sirup (II).

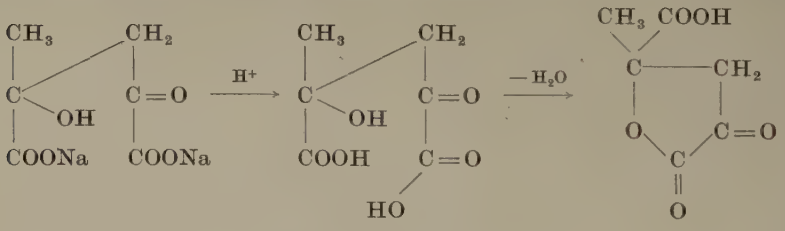
---

[4] *L. Wolf*, Ann. Chem. **305**, 125 (1899); **317**, 1 (1901).

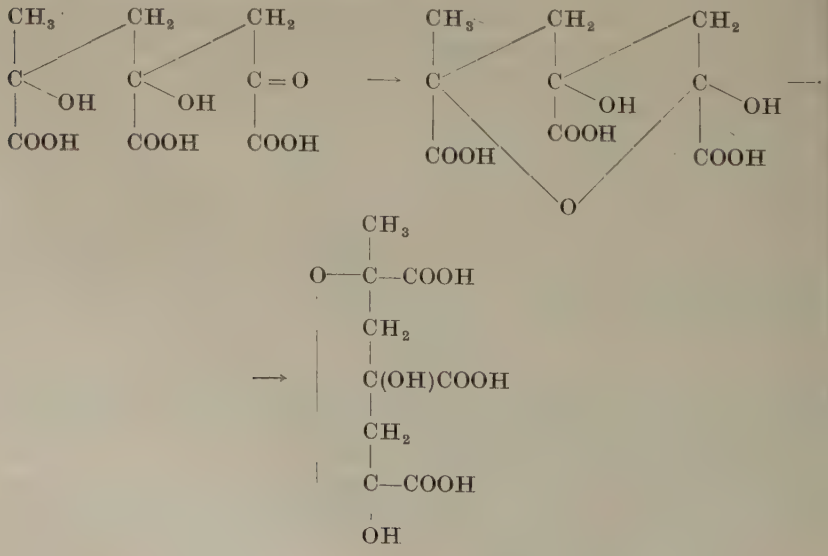
Aus den durchgeführten Untersuchungen kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß bei der alkalischen Behandlung der BTS zuerst eine fortschreitende Aldolisierung eintritt, wobei Kondensate aus zwei, drei, vier oder mehr Molekülen BTS entstehen können.



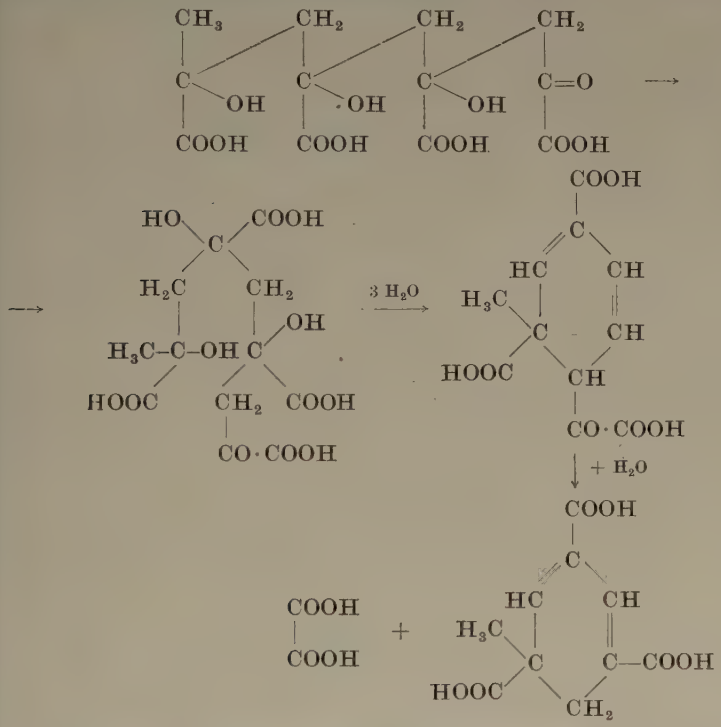
Das Zweierkondensat lactonisiert nach Überführung des Alkalisalzes in die freie Säure (z. B. mit Ionentauscher) sofort zur KVL.



Das Dreierkondensat lactolisiert zur PBTS.



Das Viererkondensat scheint bei den Reaktionsbedingungen unter Wasserabspaltung irreversible Sechserringe zu bilden, aus denen durch Hydrolyse unter Oxalsäureabspaltung MDTS bzw. US entsteht[5].



Bei höherer Temperatur und Alkalikonzentration tritt diese Reaktion in den Vordergrund und führt hauptsächlich zu MDTS.

Die MDTS kann besonders durch weitere Einwirkung von verdünnterem Alkali in der Hitze teilweise US ergeben, welche dann die MDTS verunreinigt; erkenntlich durch einen etwas erhöhten Schmp. und einem größeren R_f-Wert, aufsteigend chromatographiert (exper. Teil).

Experimenteller Teil.

Darstellung der Methyl-dihydrotrimesinsäure nach L. Wolf[4].

10 g Brenztraubensäure wurden mit 20 g NaOH + 40 g H_2O in einem 100-ccm-Kolben mit Rückflußkühler in einem siedenden Wasserbad 2 Stdn. erwärmt. Nach Erkalten wurde der Rückstand II abfiltriert, in Wasser gelöst und mehrere Male mit einem Ionentauscher (Amberlit JR 120) behandelt. Die klare Lösung wurde dann eingeengt, wobei sich Kristalle ausschieden, die nach dem Trocknen einen Schmp. von 189° zeigten. Oxalsäure II (theor. Schmp. 189°).

[5] *O. Doebner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2377 (1890); **24**, 1746 (1891).

Aus dem Filtrat nach dem Rückstand II fällten wir mit Salzsäure (1 : 1) die MDTS II.

Die Säure wurde in 4 bis 5 Teilen Alkohol von 60° gelöst, mit Tierkohle geschüttelt, von der Tierkohle abfiltriert und mit Wasser verdünnt. Beim Erkalten fiel die Säure als weißes Pulver an. Schmp. 253° u. Zers.

Das Filtrat nach der MDTS II wurde in einem Perforator mit Äther 8 Stdn. extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein Sirup (II).

Versuch zur Darstellung von Methyl-dihydrotrimesinsäure mit verdünntem Alkali.

8,8 g (0,1 Mol) Brenztraubensäure wurden mit 20 g NaOH (0,5 Mol) in 500 ccm Wasser in einem 1-l-Kolben 2 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt.

Der Kolbeninhalt wurde sodann bei 37° im Wasserstrahlvak. auf 50 ccm eingedampft. Es entsteht eine dicke Masse mit darin feinst verteiltem Festkörper. Die festen Anteile konnten durch Filtrieren nicht abgetrennt werden, so daß die Isolierung durch mehrstündiges Zentrifugieren vorgenommen wurde. Der feste Anteil wurde in Wasser gelöst, ionengetauscht und die klare Lösung eingedampft. Der Schmp. der Substanz war 189°, eine Reaktion mit Calciumchlorid in essigsaurer Lösung ergab einen dicken weißen Niederschlag. Es entstand auch unter diesen Verhältnissen Oxalsäure (I).

Die flüssige Phase nach dem Zentrifugieren wurde angesäuert, wobei ein weißer Niederschlag anfiel, der nach Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmp. von 253° zeigte, also MDTS (I) war.

Das saure Filtrat nach der MDTS wurde wieder in einem Perforator mit Äther 8 Stdn. extrahiert. Der Extrakt ergab nach Eindicken einen Sirup (I).

Papierchromatographische Analysen[6].

Wir chromatographierten absteigend auf Papier von Schleicher und Schüll 2043 b, als Lösungsmittel wurde Cyclohexanol : Pyridin : H_2O = = 5 : 3 : 3 verwendet; die Laufzeit war 48 Stdn. bei 20°, die Wanderungsstrecke zirka 35 cm.

Bezeichnung	R_f-Werte absteigend	R_f-Werte aufsteigend
MDTS II	0,70	0,78
MDTS I*	0,75	0,85
US	—	0,87
Oxalsäure Merck	0,06	0,55
„ II	0,06	0,50
„ I	0,06	0,52
BTS	0,20	0,66
KVL	0,32	0,76
PBTS	0,11	—
Milchsäure	0,40	0,65

[6] *V. Prey, E. Waldmann, F. Ludwig* und *H. Berbalk*, Mh. Chem. **83**, 1344 (1952).

* Der R_f-Wert ist durch US als Verunreinigung nach oben verschoben.

Zur Kontrolle wurde auch aufsteigend mit n-Butanol : Benzylalkohol : Wasser = 5 : 5 : 1 + 1% Ameisensäure gearbeitet; Laufzeit zirka 24 Stdn. bei 20°.

Entwickelt wurde einerseits mit einer 1%igen alkohol. Lösung von m-Phenylendiamin-dihydrochlorid (mit Nachtrocknung 10 Min. auf 100°), anderseits mit einer 0,04%igen alkohol. Lösung von Bromphenolblau.

Als Stammlösungen wurden jeweils 0,15 Mol Substanz/l ccm verwendet.

Die auf- und absteigend durchgeführte papierchromatographische Analyse der Sirupe I und II ergab Streifenbildung mit folgenden Schwerpunkten:

Aufsteigend bei den R_f-Werten: 0,50 (Oxalsäure), 0,66 (BTS), 0,76 (KVL), (MDTS).

Absteigend bei den R_f-Werten: 0,06 (Oxalsäure), 0,21 (BTS), 0,32 (KVL) 0,70 (MDTS), 0,11 (PBTS).

Ein experimenteller Beitrag zum Problem der Isotopentrennung auf chemischem Wege. II*.

Von

G. Wagner und **A. Pelz.**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 7. März 1955.)

Führt man eine teilweise Fällung von Lithiumkarbonat aus einer konzentrierten Lösung von Lithiumchlorid mittels eines konzentrierten Gemisches von Ammonium- und Natriumkarbonatlösung durch und wiederholt diesen Vorgang einige Male, so kann eine Anreicherung des schwereren Lithiumisotopes im Niederschlag massenspektrometrisch festgestellt werden. Bezugnehmend auf die zusammen mit *M. J. Higatsberger* veröffentlichte kurze Mitteilung[1] sollen hier die näheren Angaben über die Ausführung der chemischen Fällung sowie Ergebnisse bei weiteren Untersuchungen mitgeteilt werden.

Im Frühjahr 1950 vertraten anläßlich einer Diskussion in privatem Rahmen die Herren Professor Dr. *A. Luszczak* † und Professor Dipl.-Ing. *H. Zukriegel* die Ansicht, es könne bei einer chemischen *Fällung* aus *sehr verdünnten* Lösungen unter Einhaltung ganz bestimmter Kautelen zu einer Verschiebung von Isotopenverhältnissen kommen. Schon 1935 hatten bekanntlich *Urey* und Mitarbeiter[2] in einer theoretischen Arbeit gezeigt, daß eine Verschiebung des Isotopenverhältnisses mit Hilfe chemischer *Austausch*reaktionen möglich sein muß.

Einer von uns *(W.)* vertrat dagegen damals die Meinung, daß bei *jeder* chemischen Fällung — wenn nur ein genügender Prozentsatz der gesamten vorhandenen Ionen ausgefällt wird —, insbesondere bei den chemischen Elementen mit niedrigem Atomgewicht, es zu einer nachweisbaren Anreicherung schwererer Isotope im Niederschlag kommen müsse.

Für diese 1952 begonnenen Untersuchungen wurde eine *Lithium*verbindung aus folgenden Gründen ausgewählt: Erstens beträgt der

* Herrn Prof. Dr. *E. Abel* zu seinem 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *G. Wagner, A. Pelz* und *M. J. Higatsberger*, Mh. Chem. **85**, 464 (1954).

[2] *H. C. Urey* und *L. J. Greiff*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 321 (1935).

prozentuale Unterschied der Massenzahlen von ^6Li und ^7Li 16,6% (bezogen auf ^6Li), ist also relativ groß, weshalb — unter Umständen — mit einem relativ leicht nachweisbaren Affinitätsunterschied zu rechnen ist. Zweitens ist die massenspektroskopische Untersuchung des Lithiums besonders einfach, weil Lithium nur zwei Isotope besitzt und sich als Aluminium-Doppelsilikat leicht thermisch anregen läßt. Für die Wahl des *Karbonats* als Fällungsform für die Lithiumionen sprechen weiter die folgenden, chemischen Gründe: Lithiumkarbonat läßt sich einerseits durch Lösen in der entsprechenden Säure einfach und mühelos wieder in das zur Wiederholung der Fällungsoperation benötigte Salz überführen; anderseits besitzt es in Wasser eine hinreichend große Löslichkeit, die durch Zugabe von Ammonsalzen in weiten Grenzen variiert werden kann, wodurch eine eventuell auftretende Austauschreaktion mit der Lösung begünstigt wird.

Über die zur Fällungsreaktion verwendeten *Lösungen* seien folgende Angaben gemacht:

A. Die Lithiumsalzlösung wurde durch Lösen verschiedener zur Verfügung stehender Lithiumpräparate (Chlorid, Karbonat, Hydroxyd) in dest. Wasser bzw. der nötigen Menge Salzsäure erhalten. Zur Abscheidung etwa vorhandener Spuren von Nichtalkalien wurde durch Zusatz von wenig Ammonphosphat, Ammonoxalat und Ammonkarbonat eine induzierte Fällung vorgenommen. Filtration der durch langes Absitzen geklärten Lösung ergab eine farblose, neutrale Lösung von Lithiumchlorid, in der sich qualitativ keine störenden Anionen oder Kationen nachweisen ließen. Schließlich wurde der Lithiumgehalt der Lösung bestimmt und durch Verdünnen genau auf einen Gehalt von 200,0 g Lithiumchlorid je Liter Lösung eingestellt. Insgesamt standen für die 1. Versuchsreihe 8375 ml Lösung mit einem Gehalt von 1675 g Lithiumchlorid, für die 2. Versuchsreihe 5000 ml Lösung mit einem Gehalt von 1000 g Lithiumchlorid zur Verfügung.

B. Als Karbonatlösungen dienten:

1. Eine volumsäquivalente ammoniakalische Lösung von Ammonkarbonat mit einem Gehalt von 227 g $(NH_4)_2CO_3$ je 1000 ml Lösung;

2. eine Natriumkarbonatlösung mit einem Gehalt von 200 g Na_2CO_3 (4/5 volumsäquivalent) je 1000 ml Lösung. Eine volumsäquivalente Lösung von Natriumkarbonat in Wasser (250 g je 1000 ml) läßt sich bei Raumtemperatur wegen der zu geringen Löslichkeit des Natriumkarbonats nicht herstellen.

Für die *Ausführung* der Versuche war zunächst maßgebend, daß — aus rein arbeitstechnischen Gründen (die Menge an gefälltem Lithiumkarbonat sollte nach etwa 15 bis 20 durchgeführten Fällungen noch einige Zehntelgramm bis Gramm betragen) — je Fällung etwa 60 bis 70% der ursprünglich vor der Fällung in der Lösung vorhanden gewesenen Menge an Lithiumsalz als Niederschlag vorliegen sollte.

In einer Reihe von *Vorversuchen* mit Gemischen von Ammoniumkarbonat- und Natriumkarbonatlösungen wurde das Mischungsverhältnis der beiden Fällungsmittel ermittelt, mit dem man bei Einhaltung der

oben angegebenen Konzentrationen eine Ausbeute von etwa 60 bis 70% an Lithiumkarbonat je Fällung erhält.

Bei den Vorversuchen wurden stets je 100 ml der Lithiumchloridlösung verwendet. Die Fällung erfolgte derart, daß in die mittels eines Rührwerkes *sehr intensiv* bewegte Lösung bei Raumtemperatur (20° C) die Lösung des Gemisches von Natriumkarbonat und Ammoniumkarbonat aus einem Tropftrichter langsam eingetragen wurde. Nach beendetem Zutropfen (je Sek. 2 Tropfen) wurde noch kurz weitergerührt und dann 12 Stdn. ruhig absitzen gelassen. Der Niederschlag wurde dann quantitativ auf einer Nutsche über einem Papierfilter scharf abgesaugt und abgepreßt. Das Auswaschen geschah mit drei Portionen von jeweils soviel ml dest. Wasser, als das Volumen der ursprünglichen Lithiumchloridlösung betragen hatte. Die erste Portion an Waschwasser wurde in das Becherglas, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, einpipettiert und bei abgestellter Saugpumpe möglichst gleichmäßig auf den Niederschlagskuchen aufgeträufelt. Nach dem Einsickern des Waschwassers wurde unter gleichzeitigem Abpressen scharf abgesaugt. Die 2. und 3. Waschung erfolgte in prinzipiell gleicher Weise, nur wurde das Waschwasser in dem Becherglas, in welchem die Fällung durchgeführt worden war, bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Der gewaschene und gut abgesaugte Niederschlag wurde möglichst quantitativ in eine Porzellanschale gebracht und 6 Stdn. im Trockenschrank bei 150° C getrocknet.

Die folgende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die erhaltenen *Resultate*.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Lithiumchlorid eingesetzt	Fällungsmittel angewendet in Prozent der äquivalenten Menge		Lithiumkarbonat erhalten %	Ausbeute in Prozent bezogen auf das eingesetzte Lithium %
		Ammonkarbonat %	Natriumkarbonat %		
1	100 ml 20 g LiCl	100	—	7,01	40,2
2	100 „ 20 „ „	200	—	4,35	24,95
3	100 „ 20 „ „	70	—	7,38	42,3
4	100 „ 20 „ „	—	70	9,76	56
5	100 „ 20 „ „	30	100	10,2	58,6
6	100 „ 20 „ „	20	80	10,3	59,1
7	100 „ 20 „ „	10	90	11,32	64,9

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde die *Fällungsart* des *Versuches 7* für die Ausführung der *Hauptversuche* gewählt. Das erhaltene Lithiumkarbonat (rund 65% der eingesetzten Menge werden gefällt, 35% bleiben

in Lösung) wurde nach jeder Fällung, unter Vermeidung eines Säureüberschusses, in Salzsäure gelöst und die Lösung auf einen Gehalt von 200 g Lithiumchlorid je 1000 ml verdünnt, dann die nächste Fällung durchgeführt. Da zu Anfang der Fällungsreihen größere Mengen an Substanz zu verarbeiten waren, mußten die einzelnen Fällungsstufen in mehreren Chargen durchgeführt werden.

Bei der 1. Versuchsreihe wurden nach 17 durchgeführten Fällungen aus 8375 ml Lösung, die 1675 g Lithiumchlorid gelöst enthielt, eine Menge von 0,820 g Lithiumkarbonat (entsprechend 0,942 g LiCl) erhalten. Nach 17 Fällungen bei der 2. Versuchsreihe wurden aus 5000 ml Lösung, die 1000 g Lithiumchlorid gelöst enthielt, eine Menge von 0,49 g Lithiumkarbonat (entsprechend 0,562 g LiCl) erhalten. Die erhaltenen Mengen Endprodukt sind etwas geringer als den errechneten Mengen entspricht, was durch unvermeidliche kleine Verluste zu erklären ist.

Für die Untersuchungen im Massenspektrometer, einem 15° magnetischen Sektorfeldinstrument, über das Herr Dr. *M. J. Higatsberger* gesondert berichten wird, wurde je ein kleiner Anteil der zurückbehaltenen Ausgangsprodukte und der Endprodukte der 1. und 2. Versuchsreihe in die für die Ionenquelle benötigte Verbindung $Li_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_3$ (β-Eukryptit) nach den Angaben von *J. P. Blewett* und *E. J. Jones*[3] übergeführt. Stöchiometrische Mengen von Lithiumkarbonat, kristallisiertem Aluminiumnitrat und Siliziumdioxyd wurden nach innigem Vermischen in einem Platintiegel vorsichtig erhitzt. Nach dem Entweichen aller flüchtigen Komponenten (Kohlendioxyd, Wasserdampf, Stickoxyde) wurde die Masse im Sauerstoffgebläse niedergeschmolzen.

Für das verwendete Ausgangsmaterial wurde (loc. cit.[1]) das Verhältnis

$$^6Li : {}^7Li = 1 : 12{,}48 \pm 0{,}04$$

(Mittel aus 24 Messungen) gefunden, was einer Zusammensetzung aus $^6Li = 7{,}4_2\%$ und $^7Li = 92{,}5_8\%$ entspricht.

Wenn man (bezogen auf $^{16}O = 16{,}000000$) für ^6Li eine Massenzahl von 6,016952 und für ^7Li von 7,018203 einsetzt, so ergibt sich für das verwendete Ausgangslithium das (physikalische) Atomgewicht $6{,}9438 \pm 0{,}0018$.

Das Endprodukt der 1. Versuchsreihe (17 Fällungen) zeigte das Verhältnis

$$^6Li : {}^7Li = 1 : 14{,}03 \pm 0{,}12$$

(Mittel aus 13 Messungen). Demnach war seine Zusammensetzung $^6Li = 6{,}6_5\%$ und $^7Li = 93{,}3_5\%$, was einem (physikalischen) Atomgewicht von $6{,}9514 \pm 0{,}0055$ entspricht.

---

[3] *J. P. Blewett* und *E. J. Jones*, Physic. Rev. **50**, 464 (1936).

Das Endprodukt der 2. Versuchsreihe, die unter *Einbehaltung* der *völlig gleichen Bedingungen* bei den Fällungen nur zur *Kontrolle* durchgeführt wurde, zeigte nach 17 Fällungen das Verhältnis

$$^6\text{Li} : ^7\text{Li} = 1 : 14{,}04 \pm 0{,}12$$

(Mittel aus 14 Messungen).

Bei den Fällungsreaktionen wurde also das *schwere* Isotop ^{7}Li im *Niederschlag angereichert*. Berechnet man aus den Anreicherungen des schweren Isotopes ^{7}Li für die beiden Versuchsreihen (17 Fällungen) den Trennfaktor q, so findet man je Fällung, in ausgezeichneter Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen, den Wert $q = 1{,}0069$.

Wie weitere Versuche — über die zu gegebener Zeit berichtet werden soll — zeigten, ist dieser Trennfaktor jedoch merklich von der Art der Durchführung der Fällung, vom prozentualen Anteil des ausgefällten Niederschlages im Verhältnis zur Anfangsmenge und von der absoluten Konzentration der verwendeten Lösungen abhängig. Zweifellos sind die Vorgänge bei der Bildung des Niederschlages nach dem Einfallen eines Tropfens des Fällungsmittels recht kompliziert, wobei auch Diffusionsvorgänge eine Rolle spielen werden.

Ist auch der bei den oben angegebenen Fällungsbedingungen bei Lithium erzielte Trenneffekt sehr klein und reicht er daher auch nicht für die präparative technische Gewinnung von angereichertem schwerem Isotop aus, so können voraussichtlich Fällungen mit Zitronensäure (umgekehrter Temperaturkoeffizient der Löslichkeit und damit praktisch *partielle* Ausfällung durch Erwärmen der Lösung) zum Ziele führen. Einpressen von Kohlendioxyd führt zunächst zu einer Fällung des Lithiumions, bei entsprechenden Drücken aber später zur Wiederauflösung des gefällten Karbonates als Bikarbonat; durch Verminderung des Kohlendioxyddruckes fällt *partiell* wieder Lithiumkarbonat aus. Technisch sollte sich dieser Vorgang unschwer in einer kontinuierlich laufenden Apparatur ausführen lassen.

Der Isotopentrenneffekt als Folge chemischer Reaktionen kann — unter Umständen — sehr klein sein, darf aber nicht übersehen werden. Sicher kommen *partielle* Umfällungsvorgänge auch in der Natur vor (z. B. Stalaktiten-Skalagmiten), sie müssen daher stets in Erwägung gezogen werden, wenn man abschätzen will, wodurch die *Konstanz* oder *Nichtkonstanz* der experimentell bestimmten Atomgewichte (bei Ausschaltung aller methodischen und apparativen Fehler der Atomgewichtsbestimmung) bedingt ist.

Über „individuelle" Grignard-Verbindungen*.

Von

F. Drahowzal, H. König und H. Pöll.

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 19. April 1955.)

Die in der Literatur angegebenen Ausbeuten bei der Herstellung „individueller" *Grignard*-Verbindungen sind nicht reproduzierbar und als Nebenprodukte entstehen große Mengen von Kohlenwasserstoffen. Ein besonderer Aktivator ermöglicht es nun, auch Alkylbromide und Alkylchloride in Benzol mit Magnesium umzusetzen. Zwischen den beiden für die beobachtete Bildung von Alkan-Alkylen-Gemisch zur Diskussion stehenden Mechanismen wurde entschieden. In 1. Stufe bildet sich *Grignard*-Verbindung, die in 2. Stufe Alkylhalogenid zu Alkan reduziert und selbst dabei in Alkylen und Magnesiumhalogenid übergeht. Das in guter Ausbeute herstellbare „individuelle" Phenylmagnesiumchlorid gibt mit n-Butylbromid 32% Ausbeute an Butylbenzol.

Tschelinzeff[1] stellte als erster Alkylmagnesiumhalogenide bei Abwesenheit solvatisierender Lösungsmittel her und nannte seine Produkte „individuelle" *Grignard*-Verbindungen. Er setzte z. B. Propyljodid in Benzol unter Zusatz katalytischer Mengen von N-Dimethylanilin mit Magnesium um und gab Ausbeuten von 97 bis 98% an, die von uns nicht bestätigt werden können. In neuerer Zeit führten *Barré* und *Repentigny*[2] dieselbe Reaktion mit Äthyljodid durch. Nach ihren Angaben haben sich nach 5 bis 7 Stdn. 82% Äthylmagnesium-jodid gebildet.

Schlenk[3] arbeitete ohne Katalysator unter dauerndem, starkem

---

* Herrn Prof. Dr. *E. Abel* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *W. Tschelinzeff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2081, 4534 (1904); **39**, 773 (1906).

[2] *R. Barré* und *J. de Repentigny*, Canad. J. Res., Sect. B **27**, 717 (1949).

[3] *W. Schlenk* jun., Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 739 (1931).

Schütteln. Nach zweimonatiger Reaktion hatten sich folgende Mengen von Alkyljodiden umgesetzt: 11% Äthyljodid, 1% Propyljodid, 96% Butyljodid. Er hat nicht angegeben, ob die Hauptprodukte tatsächlich Alkylmagnesium-jodide waren. *Schlenk* empfiehlt als günstiger die *Barbier*sche Arbeitsweise[4], bei der die Carbonylverbindung, die in zweiter Stufe alkyliert werden soll, gleich von Anfang an zugesetzt wird. In der Literatur finden sich des öfteren Anwendungen der nach *Tschelinzeff* hergestellten „individuellen" *Grignard*-Verbindungen, jedoch fehlt es an Angaben über Reaktionsbedingungen und Ausbeuten.

In eigenen Arbeiten wandten wir ähnliche Mengenverhältnisse und Reaktionsbedingungen wie *Barré* und Mitarbeiter an. Das Äthyljodid wurde innerhalb von 3 Stdn. zutropfen gelassen. Zur Nachreaktion wurde das Gemisch weitere 3 Stdn. erhitzt. Die Titration des Säureverbrauches nach *Gilman*[5] ergab nur 43% Ausbeute an *Grignard*-Verbindung. Durch Halogentitration wurde ermittelt, daß 82% des Jods an Magnesium gebunden waren. Der von *Barré* und Mitarbeiter als *Grignard*-Ausbeute angegebene Wert entspräche unserem Gesamtumsatz an Äthyljodid. Auch durch sorgfältigste Arbeitsweise konnten die Ausbeuten an *Grignard*-Verbindung von uns nicht gesteigert werden.

Wir haben die nebenbei entstehenden Gase in einer Gasbürette aufgefangen und durch Gasdichtemessungen sowie Absorptionsanalyse folgende Zusammensetzung ermittelt: 48% Äthan, 48% Äthylen und 4% Butan. In seiner Menge entsprach das Gas genau jenen Äthylgruppen, die weder als Äthylmagnesiumjodid noch als unverbrauchtes Äthyljodid aufschienen. So können drei nebeneinander ablaufende Reaktionen angenommen werden, die sich durch nachfolgende Bruttogleichungen formulieren lassen:

$$C_nH_{2n+1}X + Mg = C_nH_{2n+1}MgX. \quad (1)$$

$$2\,C_nH_{2n+1}X + Mg = C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n} + MgX_2. \quad (2)$$

$$2\,C_nH_{2n+1}X + Mg = C_{2n}H_{4n+2} + MgX_2. \quad (3)$$

Des weiteren wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Auch bei geringerem apparativem Aufwand wurde keine wesentliche Verschlechterung der Ausbeuten festgestellt, solange für gute Rührung gesorgt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die von *Hufferd*[6] zur Aktivierung ätherischer *Grignard*-Ansätze empfohlenen Aluminiumhalogenide wurden von uns auch bei Darstellung „individueller" *Grignard*-Verbindungen erfolgreich herangezogen. Um *Friedel-Crafts*-Reaktionen hintanzuhalten, muß aber ein genügend starker

[4] *P. Barbier*, C. r. acad. sci., Paris **128**, 110 (1899).

[5] *H. Gilman*, *P. D. Wilkinson*, *W. P. Fishel* und *C. H. Meyers*, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 150 (1923).

[6] *R. Hufferd*, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1845 (1927).

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Abdichtungen	Schutzgas	Rührung	Mol-% Umsatz	Mol-% * EtMgJ
1	Glasschliffe	N_2	ja	82	43 (52)
2	„	Luft	„	82	43 (52)
3	Gummi	„	„	84	42 (50)
4	Kork	„	„	84	40 (48)
5	Glasschliffe	„	nein	60	31 (52)

Elektronendonator im Überschuß zugefügt werden. Man erhält so Aktivatorgemische, mit deren Hilfe man nicht nur Alkyljodide, sondern auch Bromide und Chloride in Benzol mit Magnesium umsetzen kann. Tabelle 2 bringt qualitative Ergebnisse mit Butylhalogeniden in Benzol. Die meisten Äther sind als Elektronendonatoren zu schwach, um das Aluminiumchlorid wirksam abzubinden. Die Reaktion ist dann unübersichtlich, unter den Reaktionsprodukten findet sich Butylbenzol, aber keine *Grignard*-Verbindung.

Tabelle 2.

Aktivatoren	BuCl		BuBr		BuJ	
	HCl	BuMgCl	HBr	BuMgBr	HJ	BuMgJ
$AlCl_3$ + Anisol	+	—	+	—	+	—
„ + Äthyläther	+	—	+	—	+	—
„ + Dioxan	+	—	+	—	+	—
„ + Tetrahydrofuran	—	+	—	(+)	—	+
„ + Dimethylanilin ..	—	+	—	+	—	+
„ + Triäthylamin ...	—	(+)	—	+	—	+
„ + Pyridin	—	+	—	+	—	(+)

Bei den in Tabelle 3 zusammengestellten Versuchen wurde die Aktivierung mit je 0,2 cm³ einer 10%igen Lösung von Aluminiumchlorid in Tetrahydrofuran durchgeführt. Wie aus den aufgefangenen Butan-Butylen-Gasmengen hervorgeht, ist bei den Umsetzungen des Butylchlorids die Reaktion (3) gegenüber (2) bevorzugt. Die Geschwindigkeitsverhältnisse zwischen den Reaktionen (2) und (3) errechnen sich für Äthyljodid zu 12 : 1, für Butylbromid zu 3,5 : 1 und für Butylchlorid zu 0,5 : 1.

Aus Versuch 6 ergibt sich, daß hohe Butylbromidkonzentrationen im Reaktionsgemisch die erwünschte Reaktion (1) gegenüber (2) und (3) zurücktreten lassen. Butylchlorid ist in dieser Beziehung nicht so empfindlich, wie aus Versuch 9 hervorgeht. Vergleiche zwischen den Versuchen 7

* In Klammern: Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Alkylhalogenid.

Tabelle 3[7].

Vers. Nr.	BuX	Zutropfzeit (Stunden)	Nachreaktion (Stunden)	Mol-% Umsatz	Mol-% C_4-KW	Mol-%* BuMgX
6	BuBr	0	4	90	63	9 (10)
7	„	0,5	0,25	20	6	13 (65)
8	„	3	0,25	77	35	32 (41)
9	BuCl	0	3	64	9	35 (55)
10	„	1	2	66	10	36 (55)
11	„	1	5	80	15	41 (51)
12	„	5	1	68	11	35 (51)

und 8 sowie 10 und 11 lassen erkennen, daß sowohl beschleunigte Halogenidzugabe als auch frühes Abbrechen der Reaktion die Gesamtausbeute an *Grignard*-Verbindung verschlechtert, die relative Ausbeute aber erhöht. In den 3 Stdn., um die Versuch 11 gegen Versuch 10 verlängert wurde, haben sich 14% Butylchlorid umgesetzt, jedoch nur 5% (also 36% dieses umgesetzten Butylchlorids) *Grignard*-Verbindung gebildet. So ist die Vermutung naheliegend, daß die Reaktionen (2) und (3) zweistufig verlaufen, wobei in erster Stufe nach (1) gebildete *Grignard*-Verbindung durch Einwirkung eines weiteren Alkylhalogenidmoleküls sich wieder zersetzen kann.

Von *Johnson* und *Adkins*[8] ist zwar die Stabilität der Ätherkomplexe von *Grignard*-Verbindungen gegen Alkylhalogenide bei 35° festgestellt worden. „Individuelle" *Grignard*-Verbindungen neigen aber mangels stärkerer Elektronendonatoren voraussichtlich dazu, Alkylhalogenid komplexartig anzulagern. In Analogie zur Umlagerung von Komplexen mit Carbonylverbindungen[9] können für die Reaktion mit Alkylhalogeniden Formelbilder der Übergangsstadien aufgestellt werden. Die Reaktionen eines Äthylhalogenids seien als Beispiel gebracht.

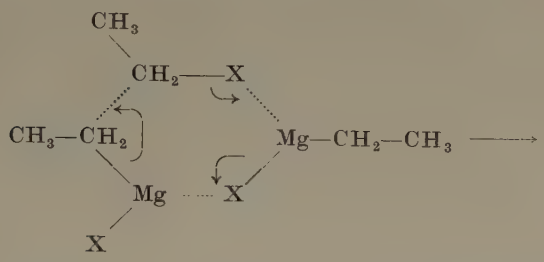
Die Reaktion (4) entspricht der Alkylierung von Carbonylverbindungen und steht für die zweite Stufe der Bruttoreaktion (3). Die Vorgänge (5) und (6) entsprechen formal der Reduktion und der Enolisierung von Carbonylverbindungen, sie führen im vorliegenden Fall zu gleichen Produkten. Im folgenden soll zwischen den beiden Formulierungen (5) und (6) der zweiten Stufe der Bruttoreaktion (2) entschieden werden.

* In Klammern: Ausbeute, bezogen auf umgesetztes BuX.

[7] Die Daten der Tabelle 3 wurden unter Mitarbeit von *P. Kondler* (Diplomarbeit, Technische Hochschule Wien, 1955) erhalten.

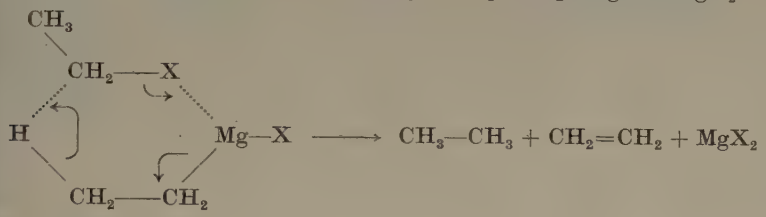
[8] *G. O. Johnson* und *H. Adkins*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1943 (1932).

[9] *P. Pfeiffer* und *H. Blank*, J. prakt. Chem. **153**, 243 (1939). — *H. Shine*, J. Chem. Soc. London **1951**, 8. — *C. G. Swain* und *H. Boyles*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 870 (1951). — *R. N. Haszeldine*, Angew. Chem. **66**, 693 (1954). — *F. Drahowzal* und *H. König*, Mh. Chem. **85**, 654 (1954).

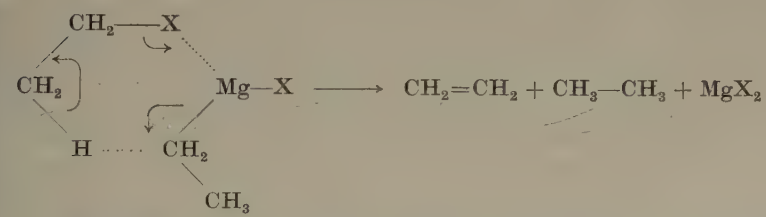


(4)

$$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + CH_3{-}CH_2{-}MgX + MgX_2$$



(5)



(6)

„Individuelles" Phenylmagnesiumchlorid ist leichter und mit besseren Ausbeuten zu gewinnen als die entsprechenden aliphatischen Verbindungen[10], da die Reaktionen (5) und (6) mangels reaktionswilliger β-Wasserstoffatome nicht stattfinden. Die der Reaktion (4) entsprechende Diphenylbildung tritt nur in geringem Umfang auf, so daß überschüssiges Chlorbenzol als Lösungsmittel dienen kann. Bei Aktivierung mit einem Gemisch katalytischer Mengen von Brombenzol und Aluminiumchlorid in etwas Tetrahydrofuran startet die Reaktion schon nach einer Minute, ohne Tetrahydrofuran kommt sie erst nach einer Stunde in Gang.

Wird „individuelles" Phenylmagnesiumchlorid mit Butylbromid zur Reaktion gebracht, so kann entsprechend (4) unter Ausbildung einer neuen C—C-Bindung Butylbenzol entstehen. Die Reaktion (5) ist nicht möglich, da die *Grignard*-Verbindung diesfalls keinen reaktionswilligen β-Wasserstoff besitzt; dagegen könnte entsprechend (6) Butylen und Benzol gebildet werden, da diesfalls ein β-Wasserstoff des Butylbromids mit dem Mg-tragenden Kohlenstoff des Phenylrestes reagieren würde.

Nach fünfstündiger Reaktion beim Siedepunkt der Mischung wurden die gebildeten Reaktionsprodukte bestimmt. Neben 32% Butylbenzol

[10] *A. Weißenborn* (I. G. Farbenindustrie), D. R. P. 660075 und 697420.

war in 22% Ausbeute ein Gasgemisch entstanden, das aus gleichen Teilen Butan und Butylen bestand. Das Butan kann nur der Reaktion (2) zwischen 2 Molen Butylbromid und 1 Mol des bei der Herstellung von Phenylmagnesium-chlorid unvollständig umgesetzten Magnesiums entstammen. Da die Bildung von Butan auch die Bildung äquimolarer Mengen von Butylen bedingt, ist kein überschüssiges Butylen entstanden, wie es eine Reaktion zwischen Butylbromid und Phenylmagnesium-chlorid analog (6) erfordern würde.

Da eine Reaktion entsprechend der Formulierung (6) nicht aufgetreten ist, kann angenommen werden, daß eine solche auch bei der Herstellung aliphatischer „individueller" *Grignard*-Verbindungen nicht erfolgt. Die Bildung von Alkan und Alkylen dürfte folglich, soweit sie nicht radikalischen Mechanismen entstammt, nicht auf eine Halogenwasserstoff-Abspaltung (6), sondern auf eine Reduktion des Alkylhalogenids durch *Grignard*-Verbindung (5) zurückzuführen sein.

Bei aliphatischen „individuellen" *Grignard*-Verbindungen Benzol durch andere nicht solvatisierende Lösungsmittel zu ersetzen, stößt auf Schwierigkeiten. In Alkylbenzolen nimmt trotz komplexer Bindung des Aluminiumchlorids die *Friedel-Crafts*-Reaktion überhand. So konnte aus einem mit n-Hexylchlorid in Toluol durchgeführten Ansatz 45% Hexan-Hexen-Gemisch und 10% Hexyltoluol, aber keine *Grignard*-Verbindung isoliert werden. Heptan als Reaktionsmedium hat den Nachteil, daß die Reaktionszeit gegenüber Benzol auf das 4- bis 5fache verlängert wird.

Experimenteller Teil.

Versuche 1 bis 5: Die in Tabelle 1 angeführten Reaktionsbedingungen wurden variiert. Ein Kolben mit 200 mMolen Benzol, 40 mMolen Mg-Spänen und 2 mMolen N-Dimethylanilin wurde in ein Wärmebad von 90° getaucht. Innerhalb von 3 Stdn. wurden 40 mMole Äthyljodid zugetropft, weitere 3 Stdn. wurde ausreagieren gelassen.

Nach dem Auskühlen wurde das Produkt in einen Meßkolben geschwemmt, jedoch so, daß restliche Mg-Späne möglichst im Reaktionsgefäß blieben. Da wohl das an Mg gebundene Alkyl vollständig, das an Mg gebundene Halogen aber nur unvollständig in den Meßkolben übergeführt worden war, wurde der restliche Kolbeninhalt (Mg-Späne und MgJ_2) mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die wäßr. Lösung in einen zweiten Meßkolben übergeführt. Die Werte der Halogentitration beider Kolbeninhalte wurden addiert.

Die entstandenen Gase wurden in einer an den Rückflußkühler angeschlossenen Gasbürette aufgefangen. Anfangs- und Endvolumen wurden bei siedendem Kolbeninhalt abgelesen. Zur Gasdichtemessung vor und nach der Absorptionsanalyse diente ein mit zwei Flüssigkeiten (wäßr. Kochsalzlösung und Benzylalkohol) beschicktes Differentialmanometer. Als Absorptionsflüssigkeit für Äthylen wurde mit Silbersulfat aktivierte konz. Schwefelsäure verwendet. Der aus dem Kühler und dem Verbindungsschlauch mitgeschleppte Stickstoff (bzw. Luft) wurde bei der Auswertung der Analyse berücksichtigt.

Versuche 6 bis 8: In einem 50-ccm-Erlenmeyerkolben mit Magnetrührung und Rückflußkühler wurden 160 mMole Benzol, 40 mMole Magnesiumspäne und 0,2 ccm einer 10%igen Lösung von Aluminiumchlorid in Tetrahydrofuran vorgelegt und 40 mMole n-Butylbromid während der in Tabelle 3 angegebenen Zeit zugetropft.

Die Vorbereitung zur Analyse der Produkte erfolgte wie oben, nur wurde das Reaktionsgefäß statt mit Äthyläther mit absol. Tetrahydrofuran ausgeschwemmt, das eine bessere Lösefähigkeit für $MgBr_2$ zeigt. Das trotzdem im Kolben zurückgebliebene $MgBr_2$ wurde mit Aceton von den Spänen gelöst und im zweiten Meßkolben mit Wasser aufgefüllt. Die nicht umgesetzten Mg-Späne wurden zur Kontrolle der übrigen Resultate zurückgewogen. Als Absorptionsflüssigkeit für Butylen diente 87%ige Schwefelsäure. Auf die gebildete Oktanmenge [also das Ausmaß der Reaktion (3)] wurde allerdings nur aus dem umgesetzten Butylhalogenid (aus ionogenem Halogen oder verbrauchtem Mg berechnet) geschlossen, das weder als *Grignard*-Verbindung[5] noch als Butan-Butylen-Gemisch aufschien.

Versuche 9 bis 12: Durchführung wie zuvor, jedoch wurden an Stelle von Butylbromid 40 mMole Butylchlorid eingesetzt.

„Individuelles" Phenylmagnesiumchlorid.

0,25 Mole Mg-Pulver wurden mit 0,25 Molen Chlorbenzol und 0,01 Mol Brombenzol versetzt und mit 1 ccm einer 10%igen Lösung von Aluminiumchlorid in Tetrahydrofuran aktiviert. Nach dem Start der Reaktion wurden weitere 0,75 Mole Chlorbenzol als Verdünnungsmittel zugegeben. Nach 6 Stdn. Reaktionsdauer unter Rührung bei heftigem Sieden hatten 78% des eingesetzten Mg-Pulvers zu Phenylmagnesiumchlorid und 10% unter Bildung von Diphenyl reagiert.

Butylbenzol: In eine so dargestellte siedende benzolische Aufschlämmung von Phenylmagnesiumchlorid wurden 0,25 Mole n-Butylbromid eintropfen gelassen. Die entweichenden Gase wurden in einer Gasbürette aufgefangen und wie bei früheren Versuchen analysiert. Nach 5 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die organische Schicht in üblicher Weise durch Destillation aufgearbeitet. Das Butylbenzol ging bei 59 bis 62°/11 mm über.

Die Schäden am gotischen Taufbecken in der Stadtpfarrkirche zu Steyr*.

Von
Herbert Weisz.

Aus dem Institut für Mikroanalyse der Technischen Hochschule in Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. Mai 1955.)

In der Stadtpfarrkirche zu Steyr befindet sich als kostbares Beispiel sakraler Kunst der Spätgotik ein Taufbecken (Abb. 1, Photos: Bundesdenkmalamt). Auch an diesem Werk längst vergangener Epochen ist die Zeit nicht ohne Spuren vorüber gegangen. Seine Metallteile zeigen bedauerlicherweise Zerstörungen aller Grade, die es geboten erscheinen ließen, deren Ursachen näher zu untersuchen und womöglich auszuschalten, um der Zerstörung Einhalt zu bieten. Über Ersuchen des Bundesdenkmalamtes führten wir die nötigen Untersuchungen durch[1].

Das Taufbecken stammt angabengemäß aus dem Jahre 1567 und wurde 1626 ergänzt und restauriert. Es ist über 2 m hoch, von der Spitze des Deckels bis zum Fuße vierzehneckig ausgebildet. In seinem wesentlichen Aufbau besteht es aus Holz. Auf diesem Holzkern sind Metallteile, Verzierungen und Reliefs zum Teil mit sehr großen groben Eisennägeln befestigt. Zwischen Holz und Metall sind, wenigstens am Deckel, Leinenstreifen sichtbar, welche offenbar eine direkte Auflagerung auf Holz vermeiden sollen. Der Deckel schließt oben mit einem Holzknauf ab, der sehr stark vom Holzwurm befallen ist. Die Metallteile des Deckels sind besonders arg korrodiert und an vielen Stellen von Zinnpest befallen, an der Unterseite der Metallteile zeigen sich sehr starke Kupferausblühungen.

* Herrn Prof. Dr. *E. Abel* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] Die kunsthistorischen Angaben verdanke ich Herrn Dr. *Zykan* und Frau Dr. *Tripp* vom Bundesdenkmalamt, welche auch beim Lokalaugenschein in Steyr zugegen waren.

An der Cupa des Taufbeckens liegen die Reliefplatten auf einer Metallunterlagsplatte auf, die sich bei der chemischen Analyse als eine Zinnlegierung erwies. Auch diese Unterlagsplatte ist an vielen Stellen stark beschädigt. Die Reliefs an der Cupa stellen den besterhaltenen Teil des Taufbeckens dar. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß dieser Teil bei der Benützung am häufigsten berührt wird, wodurch eine feine Fettschicht als Schutz gegen äußere Einflüsse entstanden ist.

Aufnahme: Bundesdenkmalamt.
Abb. 1.

Fuß und Sockel des Taufbeckens sind gleichfalls mit Metallreliefs verziert, die bedauerlicherweise ebenfalls korrodiert sind. Auf der horizontalen Partie des Fußes sind bauchig aufgebogene Metalltäfelchen angebracht (Abb. 2). Die so entstandenen Hohlräume sind mit einer metallpulverartigen Masse gefüllt, von der eine Probe zur Untersuchung entnommen wurde.

Analyse der Füllmasse.

Organische Substanz (Bindemittel), metallisches Zinn (Gekrätze), sandige Anteile, Calciumverbindungen.

Zusammensetzung und Menge des Materials deuten darauf hin, daß es sich tatsächlich um eine Füllmasse handelt und nicht etwa um Metallteile, welche sich, durch Korrosion der darüberliegenden Zinntäfelchen entstanden, angesammelt haben. Hier sei darauf hingewiesen, daß gelegentlich der Untersuchungen über die Schäden an den Sarkophagen in der Kapuzinergruft[2] in Wien beim Sarkophag der Erzherzogin Maria

[2] „Die Schäden an den Sarkophagen in der Kapuzinergruft" von *R. Strebinger* unter Mitarbeit von *H. Weisz*, Österr. Z. f. Denkmalpflege, 5. Jg., H. 3/4, S. 67.

Amalia in den Verzierungen der rechten Breitseite eine ähnlich zusammengesetzte Füllmasse gefunden wurde.

Der Wasserbehälter des Taufbeckens besteht aus innen verzinntem Kupfer.

Untersuchungen am Metall der Reliefs.

Mehrere kleine Proben von Metallteilen wurden untersucht. An der Innenfläche dieser Metallteile waren deutlich Ausblühungen von basischen Kupferverbindungen zu sehen. Alle Proben waren an der Außenseite mit einer starken Korrosionsschicht belegt.

Aufnahme: Bundesdenkmalamt.

Abb. 2.

Korrosionsschicht: Probe I. Qualitative Analyse: Zinnoxyd, wenig Bleioxyd, Glühverlust 5,4%.

Probe II. Qualitative Analyse: Zinnoxyd, wenig Bleioxyd, Glühverlust 7,0%.

Der von der Korrosionsschicht und von den Ausblühungen an der Innenseite befreite *Metallkern* ergab bei der Analyse:

Probe I. Qualitative Analyse: Zinn, Blei, Kupfer, Eisen. Quantitative Analyse: Blei 4,11%, Kupfer 0,38%, Zinn 94,6%.

Probe II. Qualitative Analyse: Zinn, Blei, Kupfer, Eisen, Wismut. Quantitative Analyse: Blei 3,42%, Kupfer 1,77%, Zinn 94,52%.

Die Ausblühungen von Kupferverbindungen an der Innenseite der Metallteile dürften so zu erklären sein, daß die durch das hygroskopische

Holz des Kernes zurückgehaltenen Feuchtigkeitsmengen auf die Metallplatten eingewirkt haben, wodurch natürlich auch das in der Legierung enthaltene Kupfer oberflächlich in basische Kupferverbindungen (Karbonate, Azetate) übergegangen ist. Dafür spricht auch die Tatsache, daß z. B. bei Probe I die Ausblühungen von Kupfer viel geringer sind als bei Probe II, da ja, wie obige Analysen zeigen, auch die Kupfergehalte der beiden Metallproben in diesem Sinne sehr stark differieren (0,38% bzw. 1,77%).

Die Korrosionen sind, wie die Analyse zeigt, auf Veränderungen der Legierungsmetalle durch atmosphärische Einflüsse zurückzuführen. Diese abgeschiedenen Metallverbindungen (in der Hauptsache Zinnsäure, Bleioxyd und basische Verbindungen) sind noch durch Staub und organische Substanzen verunreinigt; sie bilden ein lockeres Gefüge, backen aber stellenweise schichtenförmig zusammen. An beinahe allen Proben war Zinnpest zu erkennen, die wohl ihr zerstörendes Werk weiter fortsetzen wird.

Um dieser Diagnose nun eine Therapie, die wohl doch nur eine Prophylaxe bleiben wird, hinzuzufügen, sei folgendes vorgeschlagen:

Die gut erhaltenen Reliefplatten an der Cupa sollen in geeigneter Weise gereinigt werden. Die am Deckel und Fuß angebrachten Zinnteile müssen mit äußerster Vorsicht abgenommen und ebenfalls gereinigt werden, vorerst mechanisch, soweit dies ohne Beschädigung möglich ist, dann mit einer Seifenlösung und schließlich mit Wasser. Der Holzkern wäre sodann mit in Wachs oder Leinöl getränkten Leinenstreifen zu überziehen und erst darauf die gereinigten Zinnplättchen zu befestigen. Diese Maßnahme würde verhindern, daß das Metall durch die im Holz immer vorhandene Feuchtigkeit chemisch beeinflußt wird. Alle Metallteile sollen hierauf mit einem Wachsüberzug versehen werden.

Ob man manche stark beschädigte Teile besser entfernt und durch Nachahmungen ersetzt oder den Zustand beläßt, ist wohl eine Frage, die ihre Lösung nur vom denkmalpflegerischen Standpunkt her erfahren kann.

Dem Vorstand des Institutes, Herrn Professor Dr. *Robert Strebinger*, bin ich für seine wertvollen Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Über die Photodimerisierung von Furocumarinen und das Sphondylin*.

Von

F. Wessely und **J. Kotlan.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. April 1955.)

Es wurde das Verhalten einiger Furocumarine bei der Belichtung untersucht, um festzustellen, in welchem Maße die Fähigkeit, Photodimerisate zu bilden, von der Konstitution abhängig ist. Wir konnten keinen einfachen Zusammenhang auffinden.

Das bisher als Reinstoff betrachtete Furocumarin Sphondylin wurde als ein Gemisch von Sphondin und Bergapten erkannt.

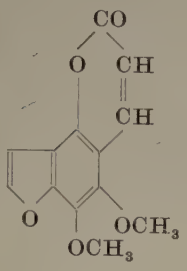
In einer längere Zeit zurückliegenden Arbeit hat der eine von uns *(F. W.)*[1] gefunden, daß das Furocumarin Pimpinellin (I) bei Belichtung Dimere ergibt, die Cyclobutanderivate darstellen. Es entstanden je nachdem, ob festes I oder seine Essigesterlösung belichtet wurde, zwei isomere Dimere von den Schmpp. 237 bis 238° bzw. 256 bis 257°. Wir haben keine Entscheidung treffen können, welche der vier Formeln, die aus den Formelbildern Ia bzw. Ib ableitbar sind, einem dieser beiden Dimeren zuzuschreiben ist.

Es wurde auch damals betont, daß die Photodimerisation nicht allen Furocumarinderivaten eigen zu sein scheint. Isopimpinellin (II), dessen UV-Spektrum sich von dem des Pimpinellins nicht wesentlich unterscheidet, erleidet keine Polymerisation. II ist linear gebaut, I angular.

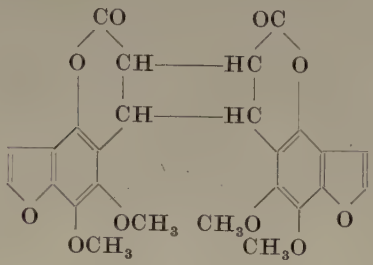
Wir haben in dieser Arbeit das Verhalten einiger anderer Furocumarine bei Belichtung untersucht, um festzustellen, ob deren Bau, ob angular oder linear, einen Unterschied in der Dimerisationsfähigkeit bedingt, in

* Herrn Prof. Dr. *Emil Abel* in aufrichtiger Verbundenheit zum 80. Geburtstag gewidmet.

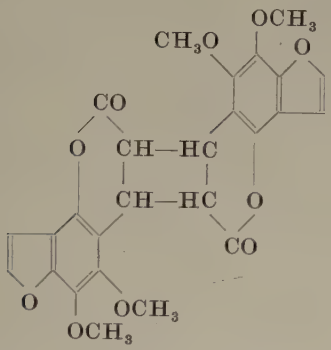
[1] *F. Wessely* und *K. Dinjaski*, Mh. Chem. **64**, 131 (1934).



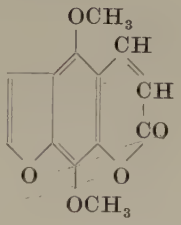
I



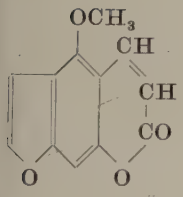
Ia



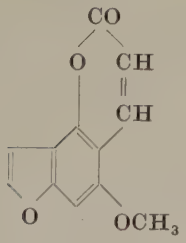
Ib



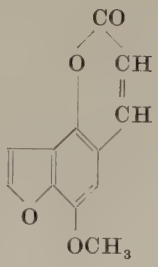
II



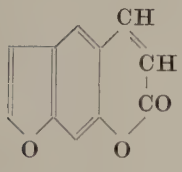
III



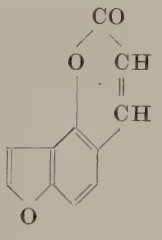
IV



VII



V



VI

der Hoffnung, daraus Vorteile für eine Konstitutionsbestimmung des Sphondylins ziehen zu können. Beim Isomerenpaar Bergapten (III)-Isobergapten (IV) ergab nur die angular gebaute Verbindung IV ein Photodimerisat. Hingegen erhielten wir aus dem Isomerenpaar Psoralen (V) und Angelicin (VI) aus beiden Verbindungen Photodimerisate. Wir haben für diese keinen Konstitutionsbeweis geführt, nehmen aber an, daß es sich bei diesen um Cyclobutanderivate handelt.

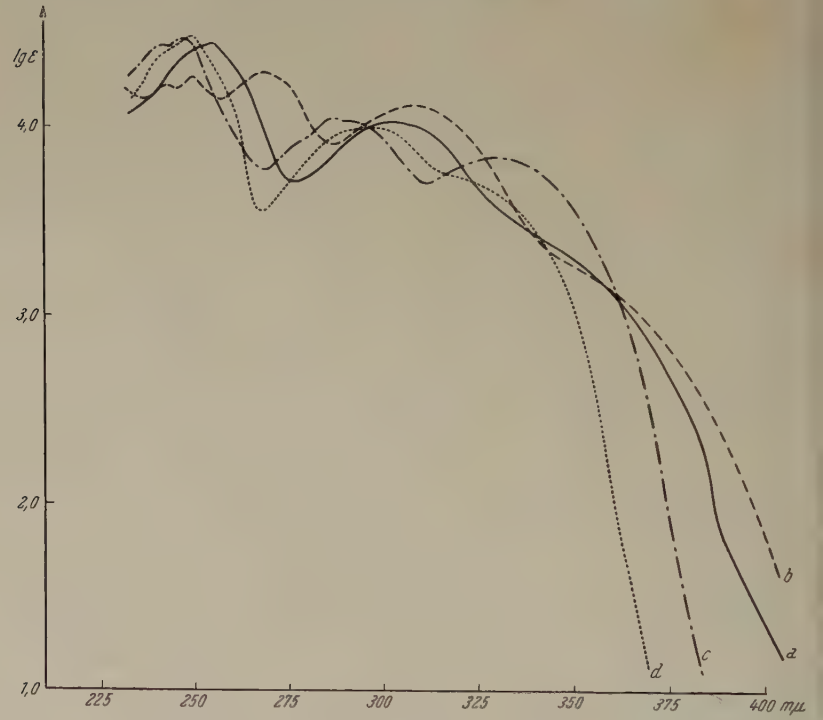


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren in Dioxan. *a* Pimpinellin (————); *b* Isopimpinellin (— — — —); *c* Psoralen (— · — · —); *d* Angelicin (.....).

Es scheint also die Fähigkeit zur Photodimerisation nicht an die räumlich verschiedene Anordnung der Ringe gebunden zu sein.

In dieser Arbeit teilen wir auch die UV-Absorptionsspektren der untersuchten Furocumarine mit (Abb. 1 und 2), die sehr ähnlichen Bau besonders bei den Isomerenpaaren zeigen. Welche Ursachen nun für den Eintritt einer Photodimerisation maßgebend sind, können wir nicht angeben.

E. Späth und *A. F. J. Simon*[2] hatten aus der Wurzel von Heracleum sphondylium neben I, II, IV und Sphondin (VII) ein Furocumarin

[2] Mh. Chem. **67**, 344 (1936).

vom Schmp. 161 bis 163° isoliert, dem sie den Namen Sphondylin gaben. Die Konstitutionsbestimmung dieses mit III, IV und VII isomeren Stoffes wurde wegen der geringen erhaltenen Menge nicht durchgeführt. Das Sphondin wurde von *E. Späth* und *H. Schmid*[3] konstitutionell aufgeklärt. Einen Stoff, der die gleichen Eigenschaften wie das Sphondylin zeigte, hat der eine von uns *(F. W.)* mit *L. Neugebauer*[4] auch aus der Wurzel von Pimpinella saxifraga isoliert und wir haben damals die Konstitutions-

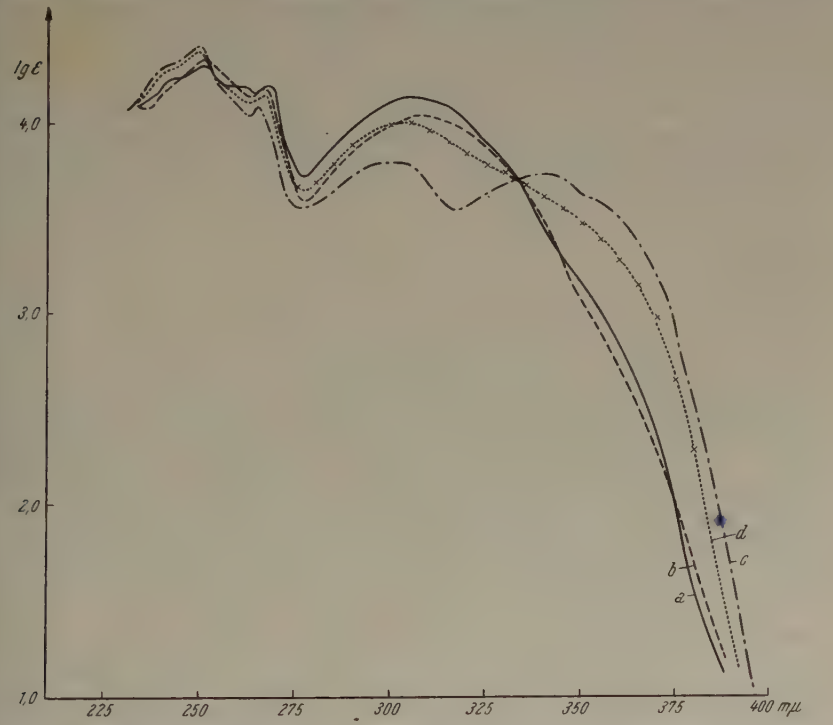


Abb. 2. UV-Absorptionsspektren in Dioxan. *a* Bergapten (———); *b* Isobergapten (— — — —); *c* Sphondin (— · — · —); *d* Sphondylin (.....); × Superposition Bergapten und Sphondin im Mol-Verhältnis 1 : 1.

aufklärung angekündigt. Es zeigte sich aber bei der näheren Untersuchung des Sphondylins aus den beiden genannten Vorkommen, daß es sich nicht um einen Reinstoff handeln könne. Bei der papierchromatographischen Untersuchung beider Präparate wurden je 2 Flecke mit R_F-Werten gefunden, die mit denen des Bergaptens und Sphondins übereinstimmten. Nach einer Chromatographie an einer Säule von acetyliertem Cellulosepulver[5] konnte durch präparative Isolierung der

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 595 (1941).
[4] Mh. Chem. **84**, 217 (1953).
[5] Vgl. z. B. *R. J. Boscott*, Nature **159**, 342 (1947).

genannten Furocumarine der exakte Beweis für die Uneinheitlichkeit des Sphondylins erbracht werden. Die Untersuchung eines Kontaktpräparats von Sphondin und Bergapten nach *L.* und *A. Kofler*[6] machte wahrscheinlich, daß es sich beim Sphondylin um Mischkristalle (Roozeboom Typ V) handelt. Daß kein Eutektikum vorliegt, folgt aus den im festen, kristallisierten Zustand aufgenommenen UR-Spektren[7]. Die Superposition der UR-Spektren des Sphondins und Bergaptens ergibt keine völlige Übereinstimmung mit dem UR-Spektrum des Sphondylins. Werden aber gleiche Mengen der beiden Furocumarine zusammen sublimiert, so ergibt das Sublimat ein UR-Spektrum, das mit dem des von uns erhaltenen Sphondylin völlig ident war. Bei der Superposition der UV-Spektren des Sphondins und Bergaptens im Mol-verhältnis 1 : 1 erhielten wir ein Spektrum, das mit dem des Sphondylins übereinstimmte (Abb. 2).

Es gibt also kein Sphondylin und der Name ist aus der Literatur zu streichen.

Experimenteller Teil.

Photodimerisierungen.

Es wurden 0,13 g fein gepulvertes *Angelicin* (Schmp. 138°)[8] in einem mit N_2 gefüllten Quarzkölbchen unter Schütteln und Kühlung durch einen Luftstrom dem ungefilterten Licht einer Quecksilberdampflampe (Abstand etwa 15 bis 20 cm) 16 Stdn. lang ausgesetzt. Der Schmp. des bestrahlten Produktes wies auf ein Gemisch hin; zwischen 128 bis 132° schmolz die Hauptmenge, doch erst bei 172° war die Schmelze völlig klar. Zur Gewinnung des Dimeren wurde das Rohprodukt mit 4 ml Äthanol in der Hitze behandelt und das ungelöste Dimere abfiltriert (29,6 mg), das aus Äthanol umgelöst in farblosen Kristallen vom Schmp. 268 bis 269° anfällt.

$C_{22}H_{12}O_6$. Ber. C 70,96, H 3,25. Gef. C 70,78, H 3,57.

Die Depolymerisation dieses Stoffes (10 mg) wurde in einem Quarzeinkugelrohr durch 8stündiges Erhitzen auf 170° unter vermindertem Druck (12 Torr) bei gleichzeitiger Bestrahlung mit der Quecksilberdampflampe erreicht. In der gekühlten und lichtgeschützten Stelle des Rohres kondensierten sich 9 mg eines Stoffes vom Schmp. 137 bis 139°, der in der Mischschmelzpunktsprobe mit Angelicin keine Depression ergab.

0,14 g *Psoralen* (Schmp. 165°) wurden unter den beim Angelicin angegebenen Bedingungen 24 Stdn. belichtet. Das so erhaltene Produkt gab bei 0,001 Torr sublimiert, bei einer Luftbadtemp. von 130 bis 180° Psoralen vom Schmp. 163 bis 165° und bei 240 bis 260° das Dimere (37 mg), welches nach dem Umlösen aus Essigester einen Schmp. von 290° (teilw. Zers.) zeigte.

$C_{22}H_{12}O_6$. Ber. C 70,96, H 3,25. Gef. C 71,02, H 3,39.

---

[6] Thermo-Mikromethoden, S. 158. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner, 1954.

[7] Für die Aufnahme der UR-Spektren danken wir Herrn Dr. *J. Derkosch*.

[8] Sämtliche Schmp. wurden im Apparat nach *Kofler* bestimmt.

Die Depolymerisation dieses Stoffes (10 mg) wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt wie beim Dimeren des Angelicins beschrieben. Sie ergab 8,2 mg Psoralen vom Schmp. 163°.

Die 16stündige Bestrahlung von 0,16 g *Isobergapten* in der üblichen Weise führte zu einem schwach gelb gefärbten Produkt, aus dem durch Erhitzen auf 180° (Luftbad) bei 0,005 Torr das unveränderte Isobergapten heraussublimiert werden konnte. Der bei dieser Temp. nichtflüchtige Anteil wurde aus Essigester umgelöst und lieferte schwach gelb gefärbte Kristalle, die zwischen 300 bis 320° u. Zers. schmelzen (41 mg).

$C_{24}H_{16}O_8$. Ber. C 66,67, H 3,73. Gef. C 66,76, H 3,78.

Depolymerisation: 25 mg dieses Produktes wurden in einem Einkugelrohr in N_2-Atmosphäre 5 Min. auf 260 bis 270° erhitzt und anschließend im Vak. (0,01 Torr) bei 150° das Depolymerisationsprodukt heraussublimiert. Nach 4maliger Wiederholung erhielten wir 18,5 mg eines Sublimats vom Schmp. 221°, welches in Mischung mit Isobergapten keine Schmelzpunktsdepression ergab.

Sphondylin.

Bei der papierchromatographischen Untersuchung auf Schleicher-Schüll Nr. 2043 a, welches mit 20%iger wäßr. Glykollösung[9] vorbehandelt und dann 18 bis 24 Stdn. bei Zimmertemp. getrocknet worden war, ergab das Sphondylin (sowohl das aus Pimpinella saxifraga als auch das aus Heracleum sphondylium) zwei Flecke, die in ihren R_F-Werten mit den in Parallelchromatogrammen bestimmten R_F-Werten des Sphondins (0,25) und Bergaptens (0,40) und ihrer Fluoreszenz vollkommen übereinstimmten. Die Entwicklung erfolgte mit Benzin vom Sdp. 65 bis 70°. Die angewandte Substanzmenge betrug etwa 5 γ. Zum Nachweis der Substanzen am Papier wurden die Chromatogramme mit 10%iger wäßr. KOH besprüht und nach dem Trocknen auf das Auftreten von Fluoreszenz beim Belichten mit der Analysenlampe geprüft.

Um die beiden Komponenten des Sphondylins auch in Substanz zu erhalten, chromatographierten wir 25 mg über eine Säule (Durchmesser 3 cm, Länge 80 cm) von partiell acetyliertem Zellulosepulver mit 25,3% CH_3CO (wir acetylierten Schleicher-Schüll Nr. 123 unter den Bedingungen, wie sie *F. Micheel* und *H. Schweppe*[10] für die Darstellung von Acetylpapier angeben). Vorversuche hatten nämlich ergeben, daß Acetylpapier[10] (23% CH_3CO, Whatman Nr. 4) bei Verwendung von Methyl-äthyl-keton (3 Vol.-Tl.), Aceton (1 Tl.), Wasser (5 Tl.) als bewegliche Phase noch bei 50 γ pro Bestandteil gute Trennwirkung zeigt (R_F-Werte: Bergapten 0,50, Sphondin 0,62). Als Entwicklungsflüssigkeit bei der präparativen Chromatographie benützten wir das eben erwähnte Methyläthylketon-Aceton-Wasser-Gemisch. Es wurden insgesamt 20 Fraktionen zu 100 ml abgenommen. Zunächst wurde geprüft, in welchen Fraktionen überhaupt Cumarine enthalten waren. Dazu brachten wir von jeder Fraktion einige Tropfen auf Filtrierpapier, besprühten dieses mit 10%iger KOH, trockneten und belichteten mit der UV-Lampe; dabei zeigten die Fraktionen 10 bis 13 und 15 bis 17 deutliche Fluoreszenz. Die einzelnen Fraktionen wurden am Wasserbad von der

[9] *K. Riedl* und *L. Neugebauer*, Mh. Chem. **83**, 1083 (1952).
[10] Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 53.

Hauptmenge des Methyläthylketons und des Acetons befreit, dann wiederholt mit Essigester ausgeschüttelt und dessen Rückstand bei 0,01 Torr und 130 bis 150° Luftbadtemp. sublimiert. So konnte aus den Fraktionen 10 bis 13 das *Sphondin* (Schmp. 187 bis 188°) und aus den Fraktionen 15 bis 17 das *Bergapten* (Schmp. 188 bis 189°) isoliert werden. In Mischung mit authentischen Präparaten zeigten sich keine Schmelzpunktsdepressionen.

Die UV-Absorptionsspektren wurden in einem *Beckman*-Spektrophotometer aufgenommen.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Institutes durchgeführt.

Beeinflussung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Kettenübertragung bei der Polymerisation des flüssigen Vinylchlorids*.

Von

J. W. Breitenbach und **A. Schindler.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. April 1955.)

Die Übertragungsfunktion von Tetrabromkohlenstoff und Dodecylmercaptan bei der Polymerisation des Vinylchlorids wird untersucht. Die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Anwesenheit der beiden Stoffe wird gemessen. Die Wirkung der Kettenüberträger ist eine zweifache, in gewissem Sinn entgegengesetzte: einerseits beseitigen sie die Geschwindigkeitszunahme während der Reaktion, wirken in dieser Hinsicht also hemmend, anderseits erhöhen sie die Anfangsgeschwindigkeit und wirken daher beschleunigend. Eine Erklärung für diese Verhältnisse wird gegeben. Die Grenzgeschwindigkeit, die einer praktisch völligen Unterdrückung des Kettenabbruchs erster Ordnung in bezug auf die wachsenden Ketten entspricht, wird ermittelt.

Der stark autokatalytische Charakter der Polymerisation des flüssigen Vinylchlorids, der eine exakte Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit schwierig macht[1], führte uns dazu, die Polymerisation des Vinylchlorids bei Anwesenheit von Kettenüberträgern zu untersuchen. Da die Beschleunigung der Polymerisation wahrscheinlich auf eine Verlangsamung der Abbruchsreaktion durch Immobilisierung der wachsenden Ketten zurückzuführen ist, schien es uns wahrscheinlich, daß dieser Effekt durch Anwesenheit eines wirksamen Kettenüberträgers, der ja eine Bildung

* Diese Arbeit widmen wir Herrn Prof. Dr. *E. Abel* zu seinem 80. Geburtstag.

[1] *J. W. Breitenbach* und *A. Schindler*, Mh. Chem. **80**, 429 (1949). — *W. I. Bengough* und *R. G. W. Norrish*, Nature **163**, 325 (1949).

viel kürzerkettiger Polymermolekel bewirkt, zurückgedrängt werden könnte.

Experimentelles.

Das Vinylchlorid, das uns in dankenswerter Weise die Chemischen Werke Hüls zur Verfügung gestellt hatten, wurde in einer Stahlflasche, die mit Schliff an der Hochvakuumapparatur angeschlossen war, aufbewahrt. Es wurde vor Verwendung über Magnesiumperchlorat getrocknet und zur Entfernung kinetisch wirksamer Verunreinigungen durch Startung mit Benzoylperoxyd auf wenige Prozent Umsatz vorpolymerisiert.

Das Benzoylperoxyd (BPO) war ein handelsübliches Präparat, das nach Umfällung einen Reinheitsgrad von 99.2% zeigte. Azoisobuttersäurenitril (AIBN) und Azocyclohexylnitril (ACHN) wurden nach den üblichen Methoden[2] dargestellt. Der Tetrabromkohlenstoff und das Dodecylmercaptan (DMC) waren Eastman Kodak-Präparate, die vor Gebrauch sublimiert bzw. destilliert wurden.

Die Umsatzbestimmung erfolgte in einfachen Dilatometern von etwa 6 ml Inhalt, die bei — 30° durch Eindestillieren von Monomerem bis zu einer empirisch festgelegten Marke gefüllt wurden, so daß sich der Meniskus bei der Polymerisationstemperatur im oberen Drittel der Kapillare befand. Ein Millimeter Kontraktion entsprach im Mittel 0,12% Umsatz. Nach erfolgter Polymerisation wurde das restliche Monomere bei etwa — 50° im Vak. abgedampft, das Polymere mit Tetrahydrofuran herausgelöst und in Methanol gefällt. Der Kontraktionsfaktor (% Polymerisationsumsatz pro % Kontraktion) ergab für die untersuchten Polymerisationstemperaturen folgende Werte:

Polymerisationstemperatur	Kontraktionsfaktor
30°	2,69
40°	2,50
50°	2,31
60°	2,13

Die Polymerisationsgrade wurden aus Viskositätsmessungen in Cyclohexanon bei 20° nach

$$\lg [\eta] = 0{,}85 \lg \bar{P} - 0{,}42$$

berechnet[3], worin $[\eta]$ die Dimension ml/g hat.

Ergebnisse.

Als Kettenüberträger wurde zunächst Tetrabromkohlenstoff verwendet, dessen große Wirksamkeit wir schon früher bei der Polymerisation des Styrols festgestellt hatten[4]. Seine starke Wirkung bei der Polymerisation des Vinylchlorids ist aus Tabelle 1 ersichtlich.

---

[2] *C. G. Overberger, N. T. O'Shaugnessy* und *H. Shalit*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2661 (1949). — *K. Ziegler, W. Deparade* und *W. Meye*, Ann. Chem. **567**, 141 (1950).

[3] *J. W. Breitenbach, E. Forster* und *A. Renner*, Kolloid-Z. **127**, 1 (1952).

[4] *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. **82**, 245 (1951).

Tabelle 1. Polymerisation des Vinylchlorids (VC) bei Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff bei 50° und Anregung mit $0{,}94 \cdot 10^{-3}$ Molen AIBN/Mol VC.

Mole CBr_4/Mol VC	Polymerisations-dauer min	Polymerisations-umsatz %	$[\eta]$ ml/g	$\bar{P}$
0,0	10	0,56	104,3	740
$0{,}95 \cdot 10^{-4}$	10	0,51	24,4	134
$1{,}69 \cdot 10^{-4}$	10	0,66	19,1	100

10^{-4} Mole Tetrabromkohlenstoff/Mol Vinylchlorid setzen den mittleren Polymerisationsgrad auf weniger als ein Fünftel des Wertes, der ohne Zusatz von Tetrabromkohlenstoff erhalten wird, herab. Demgegenüber ist der Einfluß auf den Polymerisationsumsatz geringfügig. Man kann aus den Angaben der Tabelle 1 nach [5]

$$1/\bar{P} = 1/\bar{P}_0 + C \cdot (c_{\ddot{U}}/c_M)$$

die Übertragungskonstante C

$$C = k_4'/k_2$$

berechnen, wo k_4' die Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion mit Tetrabromkohlenstoff

$$v_4' = k_4' \cdot c_{\ddot{U}} \cdot c_M$$

und k_2 die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion

$$v_2 = k_2 \cdot c_{RK} \cdot c_M$$

ist. Die c bedeuten Konzentrationen: c_M Konzentration des Monomeren, $c_{\ddot{U}}$ Konzentration des Überträgers, c_{RK} Konzentration der Radikalketten.

Es ergibt sich $C \sim 50$. Dieser Wert hat nur größenordnungsmäßige Bedeutung, da wegen des großen Umsatzes des Überträgers ($\sim 1/3$) während der Polymerisation keine genaue Berechnung der zugrunde liegenden mittleren Polymerisationsgrade aus der Viskositätszahl möglich ist. Die Übertragungswirkung des Tetrabromkohlenstoffs ist aber hier sicher noch größer als beim Styrol, wo bei 70° der Wert für C zu 1,8 bestimmt wurde.

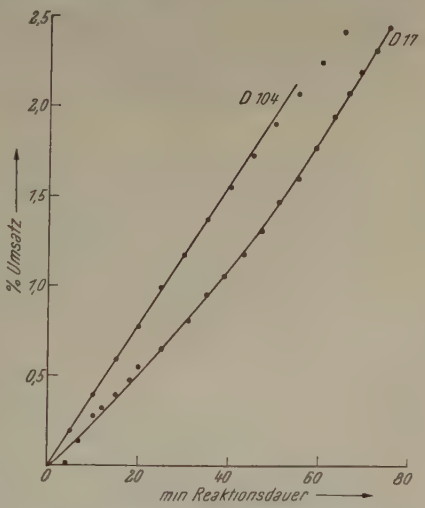


Abb. 1. Dilatometrische Umsatzkurven bei 50° und Start mit Benzoylperoxyd. D 17: $1 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC; D 104: $1 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $2 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4/Mol VC.

[5] *F. R. Mayo*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2324 (1943).

Die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff wurde dilatometrisch gemessen. In Abb. 1 sind zwei so ermittelte Polymerisationsverläufe dargestellt, beide mit gleicher Starterkonzentration, der eine ohne, der andere mit Zusatz von Tetrabromkohlenstoff (Abb. 1).

Der Polymerisationsverlauf bei Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff ist derart, daß ohne weiteres eine exakte Angabe über die unter den bestimmten Konzentrationsverhältnissen vorhandene Polymerisations-

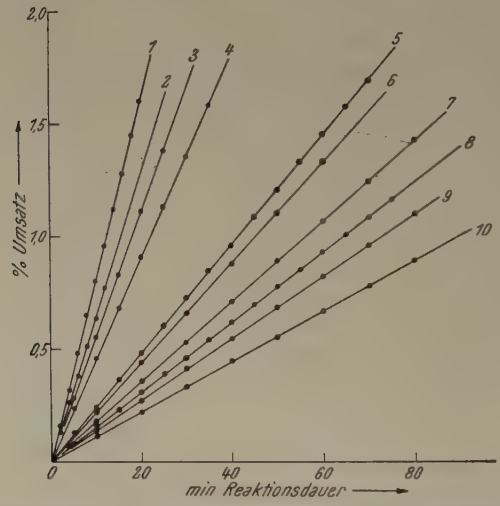


Abb. 2. Dilatometrische Umsatzkurven bei Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff.

1: $0{,}52 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $0{,}42 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4/Mol VC bei 60°.
2: $0{,}53 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $0{,}13 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4/Mol VC bei 60°.
3: $0{,}50 \cdot 10^{-3}$ Mole AIBN/Mol VC und $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4/Mol VC bei 50°.
4: $0{,}54 \cdot 10^{-3}$ Mole AIBN/Mol VC und $0{,}12 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4/Mol VC bei 50°.
5: $1{,}98 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $0{,}63 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4/Mol VC bei 40°.
6: $1{,}98 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $0{,}22 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4/Mol VC bei 40°.
7: $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ Mole ACHN/Mol VC und $0{,}40 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4/Mol VC bei 50°.
8: $2{,}02 \cdot 10^{-3}$ Mole ACHN/Mol VC und $0{,}10 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4/Mol VC bei 50°.
9: $3{,}73 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $0{,}92 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4/Mol VC bei 30°.
10: $3{,}78 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $0{,}31 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4/Mol VC bei 30°.

geschwindigkeit gemacht werden kann. Auch bei höherem Umsatz tritt keine Beschleunigung auf, sondern es nimmt im Gegenteil die Geschwindigkeit wieder ab. Der autokatalytische Verlauf der Polymerisation wird durch Zusatz von Tetrabromkohlenstoff tatsächlich völlig unterdrückt. Überraschend und mit einer einfachen Übertragungsfunktion nicht vereinbar ist allerdings, daß die gemessene Geschwindigkeit deutlich höher liegt als die Anfangsgeschwindigkeit ohne Zusatz von Tetrabromkohlenstoff. Die nächstliegende Erklärung für diesen Effekt wäre die Annahme einer thermischen Dissoziation des Tetrabromkohlenstoffs in freie Radikale, die einen zusätzlichen Polymerisationsstart bewirken. Versuche, die wir in dieser Richtung unternommen und über deren

Ergebnisse wir schon kurz berichtet haben[6], zeigten, daß tatsächlich ein solcher Radikalzerfall bei höherer Temperatur stattfindet. Er ist aber viel zu langsam, um die hier beobachteten Effekte erklären zu können.

In Abb. 2 sind noch einige Polymerisationsverläufe zusammengestellt, die zeigen, daß dieser Beschleunigungseffekt unabhängig von der Polymerisationstemperatur, vom Starter und Starterkonzentration auftritt.

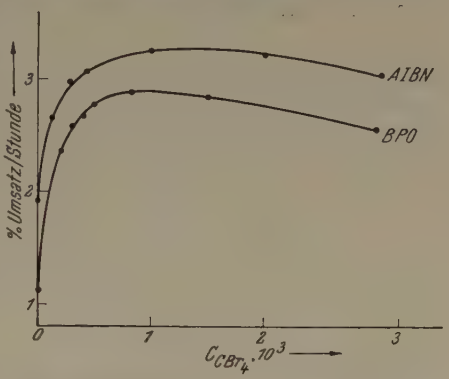


Abb. 3. Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Konzentration des Tetrabromkohlenstoffs c_{CBr_4} (Mole CBr_4/Mol VC) bei Startung mit $1 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC bzw. $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ Mole AIBN/Mol VC. Polymerisationstemp. 50°.

Einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Beschleunigung ergab die Untersuchung der Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Tetrabromkohlenstoffs über einen größeren Konzentrationsbereich (Abb. 3).

Mit steigender Tetrabromkohlenstoffkonzentration findet zunächst eine starke Geschwindigkeitszunahme statt: die Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht bei etwa $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4/Mol VC ein Maximum und nimmt dann langsam ab. Die Geschwindigkeit bleibt aber immer weit über der ohne Tetrabromkohlenstoff vorhandenen. Der Effekt ist nicht von der chemischen Natur des verwendeten Radikalstarters abhängig, denn er findet bei Anregung mit Azoisobuttersäurenitril ebenso statt. Auch bei anderen Benzoylperoxydkonzentrationen ($2 \cdot 10^{-3}$, $0{,}5 \cdot 10^{-3}$, $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC) und Polymerisationstemperaturen (30°, 40°, 60°) ist ein analoger Effekt des Tetrabromkohlenstoffs vorhanden.

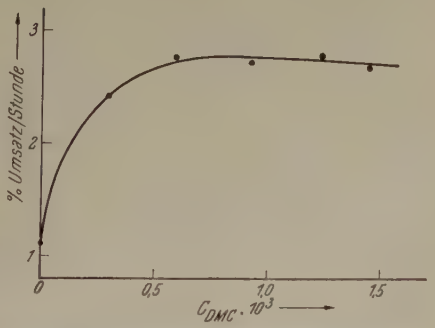


Abb. 4. Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Konzentration des Dodecylmercaptans c_{DMC} (Mole DMC/Mol VC) bei Startung mit $2 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC. Polymerisationstemp. 50°.

Versuche, die mit Zusatz von Dodecylmercaptan an Stelle von Tetrabromkohlenstoff vorgenommen wurden, zeigten, daß auch die Kettenübertragung durch diese Verbindung zu einem ähnlichen Geschwindigkeitseffekt führt (Abb. 4).

[6] *J. W. Breitenbach* und *A. Schindler*, Mh. Chem. 84, 820 (1953).

Die Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit und die Erreichung eines oberen Grenzwertes ist sehr deutlich ausgeprägt, wenn auch der Geschwindigkeitsabfall bei den untersuchten Konzentrationen nicht mehr deutlich auftritt.

Diskussion.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist der quasistationären Konzentration der wachsenden Ketten proportional. Wie wir gesehen haben, hat Tetrabromkohlenstoff auf die Bildungsgeschwindigkeit der wachsenden Ketten nur einen vernachlässigbar kleinen Einfluß; daher muß die Geschwindigkeitserhöhung auf eine Herabsetzung der Abbruchsgeschwindigkeit zurückzuführen sein. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß bei der Polymerisation des Vinylchlorids eine Kettenübertragung mit dem Monomeren eine ausgezeichnete Rolle spielt. Gleichgültig, ob dabei ein Chlor- oder ein Wasserstoffatom des Vinylchlorids abgespalten wird, entsteht dadurch ein Radikal, dessen freies Elektron an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom sitzt und das daher wahrscheinlich eine größere Stabilität hat als die wachsenden Ketten. Bei diesem Radikal wird also die Geschwindigkeit der Addition an eine Vinylchloriddoppelbindung etwas geringer sein und die Abbruchsreaktion mit einer wachsenden Kette eine größere Rolle spielen. Tatsächlich wurde auch von verschiedenen Seiten beobachtet, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit des Vinylchlorids nicht der Wurzel aus der Starterkonzentration proportional ist; daraus wurde geschlossen, daß die Abbruchsreaktion nicht eine reine Reaktion zweiter Ordnung in bezug auf die wachsenden Ketten ist, sondern daß daneben auch ein Abbruch nach erster Ordnung verläuft[7].

Ist ein solcher Mechanismus vorhanden, so kann die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten erhöht werden, wenn man dem System einen Stoff zusetzt, mit dem die verhältnismäßig stabilen Monomerradikale doch mit genügender Geschwindigkeit unter Bildung reaktionsfähigerer reagieren können. Diese Funktion haben offenbar gut wirksame Kettenüberträger. In der Funktion eines Kettenüberträgers ist ja die große Reaktionsfähigkeit mit Radikalen enthalten. Die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit kann nach einem solchen Mechanismus nicht beliebig erhöht werden, sondern ein oberer Grenzwert ist dann erreicht, wenn die Konzentration des Überträgers so groß ist, daß praktisch alle Monomerradikale mit dem Überträger reagieren. Die Grenzgeschwindigkeit ist dann diejenige, bei der ein rein bimolekularer Abbruch wirksam

[7] In dieser Richtung gehende Versuche und Gedankengänge wurden in letzter Zeit besonders von *G. M. Burnett* und *W. W. Wright*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **221**, 28 (1953), angestellt.

ist. Sie sollte daher unabhängig von der chemischen Natur des Überträgers sein. Tatsächlich wird bei 50° mit Anregung durch $1 \cdot 10^{-3}$ Molen BPO/Mol VC mit Tetrabromkohlenstoff eine Maximalgeschwindigkeit von 2,90% Umsatz pro Stunde, mit Dodecylmercaptan eine solche von 2,78% pro Stunde erreicht. Dieser Deutung scheint zunächst zu widersprechen, daß bei Tetrabromkohlenstoff bei höheren Konzentrationen die Geschwindigkeit wieder abfällt. Bei diesen Konzentrationen werden aber die mittleren Kettenlängen schon so klein ($P \leqq 50$), daß eine Zunahme ihrer Reaktionsfähigkeit in der Abbruchsreaktion und eine daraus folgende Verlangsamung der Polymerisation plausibel ist.

Die widerspruchsfreie Deutung unserer Versuchsergebnisse in der oben durchgeführten Weise erscheint uns deshalb als besonders wichtig, weil sie eine neue Möglichkeit an die Hand gibt, das Auftreten einer verzögernden Übertragungsreaktion mit dem Monomeren bei der Radikalkettenpolymerisation festzustellen und auch ihr quantitatives Ausmaß zu bestimmen. Aus der von uns bei 50° und Anregung mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen BPO/Mol VC gemessenen maximalen Geschwindigkeitserhöhung ergibt sich z. B., daß durch die verzögernde Kettenübertragungsreaktion mit dem Monomeren die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten auf etwa 40% des Wertes herabgesetzt wird, der ohne Stattfinden dieser Reaktion vorhanden wäre.

Es wird sehr aufschlußreich sein, auch andere Monomere in gleicher Weise zu untersuchen.

Stoffwechselversuche mit radioaktiv markiertem Echtgelb*.

Von

K. Karrer, E. Broda, R. Stark, O. Hromatka und **W. Zischka.**

Aus dem Österreichischen Krebsforschungsinstitut,
dem I. Chemischen Laboratorium und
dem Pathologisch-anatomischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 1. April 1955.)

Ratten wurden mit radioaktiv markiertem (wasserlöslichem) Echtgelb gefüttert. Der Radiokohlenstoff verteilte sich in qualitativ ähnlicher Weise wie bei Verfütterung des (fettlöslichen) Buttergelbs über die Organe, doch verliefen Aufnahme und Abgabe schneller. Die Ausscheidung erfolgte auch beim Echtgelb im wesentlichen durch den Harn. Für den Unterschied in der krebserregenden Wirkung der beiden Farbstoffe können ihre Löslichkeitseigenschaften daher nicht unmittelbar verantwortlich gemacht werden.

Einleitung.

In unseren Laboratorien sind Stoffwechselversuche mit Buttergelb (p-Dimethylamino-azobenzol) an Ratten vorgenommen worden[1]. Der Farbstoff war an dem der Azogruppe benachbarten Kohlenstoffatom jenes Benzolkernes radioaktiv markiert worden, der die Dimethylaminogruppe nicht trägt[2]. Buttergelb erzeugt bekanntlich Leberkrebs[3]. Daß der Krebs gerade in der Leber auftritt, wird häufig mit der Fettlöslichkeit des Farbstoffes oder eines wirksamen Abbauproduktes in Zusammenhang gebracht, die eine Ablagerung im fettreichen Lebergewebe ermöglichen soll[4, 5, 6].

* Herrn Professor Dr. *Emil Abel* in Verehrung zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *W. Zischka, K. Karrer, O. Hromatka* und *E. Broda*, Mh. Chem. **85**, 856 (1954).

[2] *O. Hromatka* und *L. Schlager*, Mh. Chem. **85**, 29 (1954).

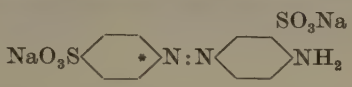
[3] Siehe besonders *J. A. Miller* und *E. C. Miller*, Advances in Cancer Research **1**, 339 (1953).

[4] *G. Hecht* und *A. Wingler*, Arzneimittelforsch. **2**, 192 (1952).

[5] Siehe z. B. Parlamentskorrespondenz (Österreichischer Nationalrat) vom 11. Oktober 1950.

[6] Siehe Kommissionsbericht, Z. Unters. Lebensmittel **96**, 98 (1953).

Eine analoge Prüfung des Stoffwechsels eines wasserlöslichen Azofarbstoffes war daher von Interesse. Als Farbstoff wurde Echtgelb (Natriumsalz der 4-Aminoazobenzol-3,4′-disulfonsäure) gewählt. Das Echtgelb ist z. B. in der Deutschen Bundesrepublik unter die unbedenklichen Lebensmittelfarbstoffe eingereiht[6, 7]. Auf Grund seiner Wasserlöslichkeit würde es sich zum Färben von Getränken, Zuckerwaren und wohl auch Teigwaren eignen. Echtgelb wurde nun in markierter Form hergestellt[8]. Das Molekül enthält den Radiokohlenstoff an der durch



einen Stern bezeichneten Stelle. Die spezifische Aktivität betrug 9,1 Nanocurie/mg, entsprechend 20000 Zerfällen pro mg und Minute.

Experimentelle Durchführung und Ergebnisse.

Ebenso wie in den früheren Versuchen mit Buttergelb erhielten die Tiere stets nur eine einzige Portion des markierten Farbstoffes, und zwar wurden je 5 mg Farbstoff in 1 ml Wasser durch Schlundsonde verabreicht. Diese Menge ist in bezug auf die Molekülzahl der Menge Buttergelb äquivalent, wie sie in einer Portion (3 mg) in der früheren Versuchsreihe enthalten war. Die Ratten wurden — wie bei den Versuchen mit Buttergelb — nach bestimmten Zeiträumen getötet, die zu untersuchenden Organe naß verbrannt und das Kohlendioxyd in Bariumkarbonat umgewandelt. Zur Messung wurde das Bariumkarbonat mit Säure zersetzt, das Kohlendioxyd zur Füllung eines Gas-*Geiger*-Zählrohres[9] verwendet und seine spezifische Aktivität (Aktivität pro Masseneinheit) bestimmt.

Die vorliegenden Versuche mit Echtgelb sind weniger genau als die Versuche mit Buttergelb. Erstens war die Zahl der Tiere geringer, da weniger Echtgelb zur Verfügung stand. Zweitens war die spezifische Aktivität des Echtgelbs bedeutend kleiner als die des Buttergelbs, so daß auch der Unterschied zwischen der unmittelbar gemessenen Aktivität und dem (davon abzuziehenden) Leerwert des Zählrohres unter sonst gleichen Umständen stark vermindert war. Es war aber gar nicht geplant, den Stoffwechsel des Echtgelbs bis in alle Einzelheiten zu verfolgen, es sollte nur untersucht werden, ob zwischen dem Stoffwechsel eines fettlöslichen und eines wasserlöslichen Azofarbstoffs überhaupt ein tiefgreifender Unterschied bestehen muß.

Die Ergebnisse mit Echtgelb sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Zahlen geben die spezifischen Aktivitäten des Kohlenstoffs der Organe an, wobei die Berechnung in gleicher Weise wie bei den Versuchen

[7] *A. Wingler*, Z. Krebsforsch. **59**, 134 (1953).
[8] *O. Hromatka*, *L. Stentzel* und *E. Broda*, Mh. Chem. **86**, 137 (1955).
[9] *E. Broda* und *G. Rohringer*, Z. Elektrochem. **58**, 634 (1954).

mit Buttergelb erfolgte. Auch diesmal werden Aktivitäten von weniger als vier pro Minute nicht als gesichert betrachtet und in der Tabelle gleich Null gesetzt.

Tabelle 1. Spezifische Aktivitäten des Kohlenstoffs in den Organen (Echtgelb).

Versuch Nr.	Zeit nach Fütterung (Stdn.)	Leber	Niere	Blut	Milz	Lunge	Muskel	Hirn
52	2	18	16	14	10	0	15	—
50	6	8	31	7	11	5	25	0
53	6	0	16	18	0	0	11	0
45	10	31	14	28	0	8	0	0
49	24	0	14	0	0	0	5	0
51	24	8	0	0	0	0	0	0
43	48	0	0	0	—	—	—	—
44	120	0	0	0	0	0	0	0

In der Tabelle 2 werden die — ziemlich stark streuenden — Aktivitäten wieder, ebenso wie in der Veröffentlichung über Buttergelb, zu Mittelwerten zusammengefaßt.

Tabelle 2. Mittelwerte der spezifischen Aktivitäten (Echtgelb).

Versuch Nr.	Zeit nach Fütterung (Stdn.)	Leber	Niere	Blut	Milz	Lunge	Muskel	Hirn
52, 50, 53	2—6	9	21	13	7	2	17	0
45, 49, 51	10—24	13	9	9	0	3	2	0
43, 44	48, 120	0	0	0	0	0	0	0

Um den Vergleich zwischen den Echtgelb- und den Buttergelbwerten zu erleichtern, werden in Tabelle 3 die Buttergelbwerte aus der vorigen Veröffentlichung nochmals zu Mittelwerten zusammengefaßt, wobei die zeitlichen Intervalle wie in Tabelle 2 gewählt wurden. Außerdem wurden alle Buttergelbwerte durch den Faktor 6,5 dividiert, weil die Aktivität einer Portion Buttergelb 6,5mal so groß war wie die einer Echtgelbportion.

Tabelle 3. Mittelwerte der spezifischen Aktivitäten (Buttergelb).

Versuch Nr.	Zeit nach Fütterung (Stdn.)	Leber	Niere	Blut	Milz	Lunge	Muskel	Hirn
23—28	2—6	6	5	4,5	4	4,5	1,5	2
1—3, 19—22	10—24	9	7,5	6	3	4	2	1,5
5, 8—12, 17, 18	48—120	2	1,5	4	1	2	0,5	0

In einigen weiteren Versuchen mit Buttergelb wurden neben dem Gesamtblut auch Serum und Erythrocyten auf Aktivität geprüft. Tabelle 4 gibt die ursprünglichen (also nicht auf die spezifische Aktivität des Echtgelbs bezogenen) spezifischen Aktivitäten der Blutfraktionen. (Diese Ergebnisse waren in der vorigen Veröffentlichung nur kurz qualitativ erwähnt worden.) Da etwa die Hälfte des Kohlenstoffs des Blutes in den Körperchen, die andere Hälfte im Serum enthalten ist, müßte die spezifische Aktivität des Gesamtblutkohlenstoffs ungefähr dem arithmetischen Mittel der spezifischen Aktivitäten von Serum- und Erythrocyten-Kohlenstoff entsprechen. Tabelle 4 zeigt, daß dies angenähert zutrifft.

Tabelle 4. Verteilung der Aktivität auf Serum und Erythrocyten (Buttergelb).

Versuch Nr.	Zeit nach Fütterung (Stdn.)	Gesamtblut	Serum	Erythrocyten	Hämoglobin	Schatten
34, 35	10	70	82	46	50	—
32, 36, 37	168	12	0	22	3	7
29, 38, 39	240	3	0	7	0	7
40, 33	388, 456	3	0	7	0	0
30, 41, 42	720—840	3	0	7	0	6

Man sieht, daß der Radiokohlenstoff des Buttergelbs zuerst hauptsächlich im Serum zu finden ist, bald aber vollständig in die Erythrocyten — und zwar besonders in die Blutschatten — übergeht. Ein derartiger Effekt ist bei unseren Versuchen mit Echtgelb nicht zu bemerken, vielmehr ist während der kürzeren Zeit, während der die Aktivität des Blutes überhaupt meßbar ist (siehe Tabelle 1), die spezifische Aktivität des Serums stets höher als die der Erythrocyten. Auf eine ins einzelne gehende Wiedergabe der Ergebnisse dieser Messungen sei jedoch wegen ihrer schlechten Reproduzierbarkeit verzichtet.

Schließlich wurde bei den Versuchen mit Echtgelb festgestellt, daß ebenso wie beim kernmarkierten Buttergelb die Ausscheidung des Radiokohlenstoffs hauptsächlich durch den Harn erfolgt. Die Atemluft erwies sich wiederum als inaktiv; bereits eine Ausscheidung von etwa 1% des zugeführten Kohlenstoffs in Form von Kohlendioxyd innerhalb eines Tages wäre nachgewiesen worden. Auch in dieser Hinsicht besteht also Übereinstimmung mit dem am Benzolkern markierten Buttergelb.

Diskussion.

Man erkennt beim Vergleich der Tabellen 2 (Echtgelb) und 3 (Buttergelb), daß offenbar keine grundlegenden qualitativen Unterschiede zwischen der Verteilung des Radiokohlenstoffs einerseits aus Echtgelb

und anderseits aus Buttergelb über die Organe bestehen. (Die Erythrocyten bilden offenbar eine Ausnahme.) Allerdings scheint die Aufnahme des Radiokohlenstoffs aus dem wasserlöslichen Echtgelb rascher als aus dem fettlöslichen Buttergelb zu erfolgen. Ebenso wird der Radiokohlenstoff auch wieder rascher abgegeben. Auf die rasche Ausscheidung ist wohl auch die vorübergehende starke Aktivität der Niere im Echtgelbversuch zurückzuführen. Vielleicht hängt die merkwürdige hohe Anfangsaktivität des Muskels ebenfalls mit der starken Beladung der Körperflüssigkeit mit Radiokohlenstoff kurz nach der Fütterung zusammen.

Was nun das Organ betrifft, in dem die Buttergelbtumoren so gut wie ausschließlich lokalisiert sind, also die Leber, so gewinnt man den Eindruck, daß die Resorptionen von Echtgelb bzw. Buttergelb (oder ihrer radioaktiven Abbauprodukte) durch die Leber nicht größenordnungsmäßig verschieden sind, wenn bei der Abschätzung der Resorption sowohl die erreichte Konzentration als auch die Verweilzeit des Radiokohlenstoffs berücksichtigt werden. Wenn das Echtgelb also die Leber tatsächlich nicht schädigt, so dürfte dies an der Natur des resorbierten Stoffes liegen. Die Ursache für eine größere oder geringere schädigende Wirkung wäre wohl in den Einzelheiten des molekularen Baus des resorbierten Stoffes zu suchen.

Mit dieser Vorstellung steht auch im Einklang, daß fettlösliche nahe Verwandte des Buttergelbs, z. B. p-Diäthylamino-azobenzol, jeder krebserregenden Wirkung entbehren können, während andere, z. B. 3′-Methyl-4-dimethylamino-azobenzol, gesteigerte Wirkung zeigen[10]. Übrigens hängt bei den stets fettlöslichen kondensierten Kohlenwasserstoffen, die freilich andere Krebsarten als Leberkrebs erzeugen, die Wirkung ebenfalls in hohem Maße vom molekularen Bau ab.

Vermutlich ist für die Tumorentstehung durch Buttergelb und einige seiner Verwandten eine ganz spezifische Verbindungsbildung mit Leberproteinen verantwortlich zu machen[10]. So wäre auch verständlich, daß das Buttergelb in anderen Organen keinen Tumor erregt, obwohl nach unseren Ergebnissen die Aufnahme von Radiokohlenstoff aus markiertem Buttergelb durch manche dieser Organe, z. B. die Niere, nicht wesentlich kleiner ist als durch die Leber.

Wir danken den Professoren *H. Chiari*, *W. Denk*, *L. Ebert* und *F. Seelich* für ihr förderndes Interesse und der *Sonnleitner*-Stiftung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für großzügige finanzielle Unterstützung.

[10] *E. C. Miller*, *J. A. Miller*, *R. W. Sapp* und *G. M. Weber*, Cancer Res. **9**, 336 (1949).

Synthese des 1,3-Diaza-adamantans und des Bispidins*.

Von

F. Galinovsky und H. Langer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 30. April 1955.)

Es wird eine neue Synthese des Bispidins, die vom Hexahydro-dinikotinsäure-diester (VII) ausgeht, beschrieben. Aus dem Bispidin entsteht mit Formaldehyd leicht das 1,3-Diaza-adamantan (VIII), das alle Eigenschaften besitzt, die für Verbindungen mit Urotropinstruktur[1] charakteristisch sind.

Vor kurzem haben *Bohlmann*, *Ottawa* und *Keller*[2] eine Synthese des Bispidins (3,7-Diaza-bicyclo-[3,3,1]-nonans) (VII), das im Ringsystem des Cytisins und in denen der Alkaloide der Sparteingruppe enthalten ist, beschrieben. Das Bispidin wurde durch Hydrierung des Dinikotinsäure-dinitrils mit *Raney*-Nickel im Autoklaven erhalten, dagegen gelang es nicht, die Base aus dem Dinikotinsäureester durch Hydrierung mit *Raney*-Nickel, Reduktion mit $LiAlH_4$ zum Diol, Überführung des Diols in das Dibromid und Ringschluß mit Ammoniak herzustellen. Wir hatten nun vor einiger Zeit das Tetrahydro-desoxy-cytisin (II) aus dem 1,3-Dicarbäthoxy-4-chinolizon (I) dargestellt[3] und dabei den zweiten Piperidinring des in II enthaltenen Bispidins durch Hydrierung von I in Eisessig mit PtO_2 als Katalysator, nachfolgende Reduktion mit $LiAlH_4$ zum Diol, Umsetzung des Diols zum Dibromid und Ringschluß mit alkohol. Ammoniak erhalten. Eine Voraussetzung für das Gelingen des Ringschlusses ist das Vorliegen des cis-Hydro-diesters, der bei der katalytischen Hydrierung im Gemisch mit dem trans-Ester entstehen kann. Nach unserer Ausbeute an Tetrahydro-desoxy-cytisin mußte bei

* Herrn Prof. Dr. *E. Abel* zum 80. Geburtstag gewidmet.

[1] *H. Stetter*, Die Chemie der organischen Ringsysteme mit Urotropin-Struktur. Angew. Chem. **66**, 217 (1954).

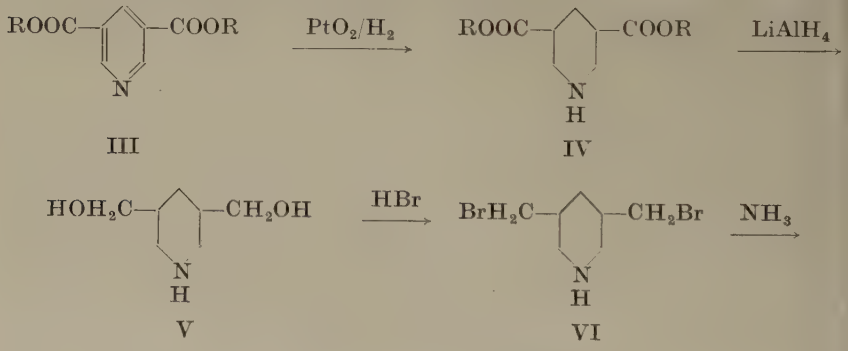
[2] *F. Bohlmann*, *N. Ottawa* und *R. Keller*, Ann. Chem. **587**, 162 (1954).

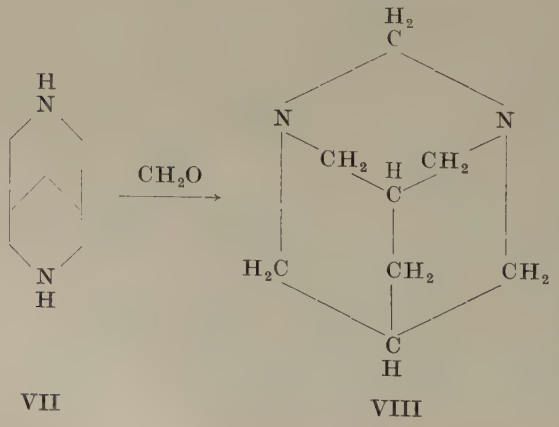
[3] *F. Galinovsky*, *O. Vogl* und *W. Moroz*, Mh. Chem. **83**, 242 (1952).

der Hydrierung mit PtO_2 zumindest zirka 40% der cis-Verbindung entstanden sein.

I II

Wir versuchten nun, die damals mit Erfolg durchgeführte Reaktionsfolge auch zur Synthese des Bispidins zu verwenden. Dinikotinsäurediäthylester (III) wurde in Eisessig mit PtO_2 als Katalysator hydriert, das Hydroprodukt IV mit $LiAlH_4$ in Tetrahydrofuran in das Diol V übergeführt und dieses mit konz. Bromwasserstoffsäure in die Dibromverbindung VI verwandelt. Mit alkohol. Ammoniak im Rohr bei 100° wurde daraus ein Reaktionsprodukt erhalten, aus dem sich in 40%iger





Ausbeute — berechnet auf Dinikotinsäureester — eine Base isolieren ließ, die nach ihren Eigenschaften das Bispidin (VII) vorstellte. Wie weit beim Erhitzen mit alkohol. Ammoniak im Rohr die Verdünnung maßgeblich ist, daß intramolekularer Ringschluß und nicht intermolekulare HBr-Abspaltung eintritt, die zu höhermolekularen Produkten führt, soll später gelegentlich geprüft werden. Anderweitige Vorversuche zur weiteren Verbesserung der Ausbeute an Bispidin ließen es wenig lohnend erscheinen, das durch Hydrierung des Dinikotinsäureesters und nachfolgende Reduktion eventuell entstandene trans-Diol, das eine Oxymethylgruppe in äquatorialer, die andere in axialer Stellung besitzt, mit Natriumalkoholat in die cis-Verbindung (beide Gruppen äquatorial) umzulagern, um die bei der Konversion für den Ringschluß günstige Konstellation zu erhalten.

Die Herstellung des Bispidins bot die Gelegenheit, das 1,3-Diaza-adamantan[4] (VIII), die letzte noch unbekannte Verbindung dieser Reihe[5], in der Methingruppen des Adamantans durch Stickstoffatome ersetzt sind, zu synthetisieren. Es wurde aus dem Bispidin durch Umsetzung mit Paraformaldehyd in Benzol erhalten. Nach Sublimation im Vakuum bei 80° und Umlösen aus Äther schmolz die leicht flüchtige, prächtig kristallisierende Verbindung bei 265°. Sie gibt ein kristallisiertes Pikrat vom Schmp. 235°. Das Diaza-adamantan ist wie das Triaza-adamantan[5] gegen Säuren völlig stabil und kann aus der alkalischen Lösung der Salze durch Ausschütteln mit Äther wiedergewonnen werden. So ergab sich auch durch Umsetzung des Bispidins mit Methylenjodid zum Hydrojodid des Diaza-adamantans eine weitere Bildungsmöglichkeit dieser Verbindung aus dem Bispidin.

Das 1,3-Diaza-adamantan zeigt die charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften, welche Verbindungen mit hochsymmetrischer, kugelförmiger Struktur eigen sind.

Experimenteller Teil.

Synthese des Bispidins (3,7-Diaza-bicyclo-[3,3,1]-nonans).

Hexahydro-dinikotinsäure-diäthylester (IV): 0,4 g PtO_2 wurden in 10 ml Eisessig vorhydriert, dann 5 g Dinikotinsäure-diäthylester (III) vom Schmp. 48 bis 49°, der in üblicher Weise aus Dinikotinsäure mit alkohol. Salzsäure dargestellt wurde, in 30 ml Eisessig zugegeben und mit Wasserstoff geschüttelt. Während 12 Stdn. wurden 1708 ml H_2 aufgenommen (ber. für 3 Doppelbindungen: 1687 ml H_2/24°, 743 Torr). Nach dem Abfiltrieren des

[4] Zur Nomenklatur und Bezifferung siehe Anm. 1, S. 218.

[5] Das Triaza-adamantan wurde von *R. Lukes* und *K. Syhora*, Chem. Listy 46, 731 (1952), das 7-Methyl-1,3,5-triaza-adamantan von *H. Stetter* und *W. Böckmann*, Chem. Ber. 84, 834 (1951), dargestellt; das Monoaza-adamantan ist neuerdings von *R. Fusco* und *G. Bianchetti* erhalten worden. Mitt. VII. Congr. Naz. Chim. Genua, Juni 1954.

Katalysators wurde der Eisessig im Vak. abgedampft und der hydrierte Ester bei 0,1 Torr und 120 bis 130° (Luftbad) destilliert.

Reduktion mit $LiAlH_4$ zum Diol V: Zu 2,5 g $LiAlH_4$ in 20 ml absol. Tetrahydrofuran wurden tropfenweise 5 g Hydroester IV in 50 ml Tetrahydrofuran zufließen gelassen und dann unter häufigem Schütteln 8 Stdn. unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt. Dann wurde mit 5 ml Wasser und Alkohol zersetzt, vom Niederschlag abzentrifugiert und dieser 5mal mit je 20 ml Alkohol ausgekocht und jedesmal zentrifugiert. Die vereinigten Lösungen wurden im Vak. eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 140 bis 160° Luftbadtemp. und 0,01 Torr gingen 3,1 g Diol als hochviskose, in organischen Lösungsmitteln schlecht lösliche Flüssigkeit über.

Umsetzung zum Dibromid VI: 1 g V wurde im Einschlußrohr mit 50 ml bei 0° gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure im siedenden Wasserbad 15 Stdn. erhitzt. Dann wurde im Vak. eingedampft und der Rückstand noch im Exsikkator über KOH stehengelassen. Das erhaltene, großteils kristallisierte Dibromid-hydrobromid wurde zur Umsetzung mit Ammoniak gleich weiter verarbeitet, ohne das Dibromid selbst zu isolieren.

Umsetzung mit alkohol. Ammoniak zum Bispidin (VII): Das vorhin erhaltene Hydrobromid wurde in 60 ml absol. Alkohol aufgenommen und im Bombenrohr bei 0° trock. NH_3 bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurde das zugeschmolzene Rohr 6 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt, hierauf der Rohrinhalt in einen Kolben gespült und im Vak. weitgehend eingeengt. Zum Schluß wurde mit Salzsäure angesäuert und völlig eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, stark alkalisch gemacht und mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Ätherrückstand (0,54 g) wurde im Wasserstrahlvak. destilliert. Bei 90 bis 110° gingen 0,34 g einer ziemlich beweglichen Flüssigkeit über, die fast reines Bispidin[2] vorstellte. Die Verbindung hat schwach piperidinähnlichen Geruch und zieht an der Luft Wasser und Kohlendioxyd an.

Dipikrat: In Methanol erhaltenes Dipikrat schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol-Wasser im Vakuumröhrchen bei 235 bis 236° (korr.) und Zers., Braunfärbung trat bei 227° ein.

$C_7H_{14}N_2 \cdot 2\,C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 19,18. Gef. N 19,19.

Synthese des 1,3-Diaza-adamantans.

Umsetzung von Bispidin mit Paraformaldehyd: 0,122 g frisch destilliertes Bispidin wurden mit 0,04 g Paraformaldehyd in 3 ml Benzol 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt; der Hauptteil des Benzols wurde abdestilliert, der Rest im Vak. von 10 Torr abgedampft und der in Äther lösliche Rückstand im Kugelrohr sublimiert. Bei 80 bis 100° Luftbadtemp. gingen im Wasserstrahlvak. 0,105 g Sublimat über, das von wenig Öl durchsetzt war. Nach dem Umlösen aus wenig Äther und neuerlicher Sublimation wurde das Diazaadamantan (VIII) in prächtigen, dem Adamantan ähnlichen Kristallen[6] erhalten, die im geschlossenen Röhrchen bei 264 bis 265° schmolzen. Die in Wasser gut lösliche, an der Luft flüchtige Verbindung gibt beim Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure ein hygroskopisches Chlorhydrat, aus dem es wieder durch Alkalischmachen und Ausschütteln mit Äther zurückgewonnen werden kann.

$C_8H_{14}N_2$. Ber. C 69,52, H 10,21. Gef. C 69,79, H 10,41.

[6] Siehe *V. Prelog* und *R. Seiwerth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1645 (1941).

Dipikrat: Das Diaza-adamantan gab in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure ein gut kristallisierendes Pikrat, das nach dem Umlösen aus Alkohol-Wasser im Vakuumröhrchen bei 235° unter Braunfärbung schmolz. Mit Bispidinpikrat gemischt, zeigte es eine geringe, aber deutliche Depression des Schmp.

$C_8H_{14}N_2 \cdot 2\,C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 40,27, H 3,38, N 18,79.
Gef. C 40,33, H 3,53, N 18,85.

Umsetzung von Bispidin mit Methylenjodid: 0,15 g Bispidin wurden in 6 ml Methanol mit 0,4 g CH_2J_2 3 Stdn. unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt. Die Lösung, aus der sich auch beim Stehen im Eisschrank nur wenig kristallisiertes Produkt ausschied, wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, stark alkalisch gemacht und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Vak. bei 80 bis 100° sublimiert. Das Sublimat war fast reines Diaza-adamantan, das nach dem Umlösen aus Äther und neuerlicher Sublimation den oben angegebenen Schmp. zeigte.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Die Darstellung der Strukturviskosität von verdünnten Lösungen*.

(Eine Erweiterung der Viskositäts-Konzentrations-Beziehung.)

Von

J. Schurz.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 7. März 1955.)

Eine Erweiterung der Viskositäts-Konzentrationsbeziehung von *Huggins* auf nicht-*Newton*sche verdünnte Systeme wird gegeben, die es erlaubt, die Beiträge von Einzelteilchen und von Wechselwirkungseffekten zur Strukturviskosität zu trennen.

Man weiß schon seit geraumer Zeit, daß der Einfluß des Strömungsgradienten auf die Viskosität von Makromolekülen von einem Polymerisationsgrad von etwa 1000 an auch bei verdünnten Lösungen nicht mehr zu vernachlässigen ist. Eigentlich müßte man alle Viskositätswerte auf den Gradienten 0 extrapolieren, doch ist eine solche Extrapolation mit verschiedenen Unsicherheiten behaftet. Dieser Fragenkomplex ist gerade in der jüngsten Zeit wieder eingehender diskutiert worden[1].

Versäumt man aber, die Strukturviskosität verdünnter Lösungen zu beachten, so kann dieser Effekt nicht nur die extrapolierten Grenzviskositätszahlen beeinflussen (diese fallen zu klein aus), sondern er täuscht auch Variationen in den verschiedenen, meist empirischen Konstanten der Viskositätsbeziehungen vor. Dies ist um so peinlicher, als man diese Konstanten oft benützt, um daraus konkrete Aussagen über Form und Abmessungen der Makromoleküle abzuleiten.

* Herrn Prof. Dr. *H. F. Mark* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *G. V. Schulz* und *H. J. Cantow*, Makromol. Chem. **13**, 71 (1954). — *J. Schurz*, Makromol. Chem. **10**, 193 (1953).

Wenn zum Beispiel der Strömungsgradient die Molekülknäuel in der Lösung streckt und versteift, so erscheint es plausibel, daß sich dies in der *Mark-Houwink*schen Viskositätsgleichung:

$$[\eta] = K \cdot M^a,$$

in einer Vergrößerung von a auswirken wird, da erfahrungsgemäß gestreckteren und steiferen Molekülen ein größeres a entspricht. Dieser Effekt ist allerdings recht klein, wie man leicht ausrechnen kann. Wenn infolge Strukturviskosität $[\eta]$ bei einem Gradienten von etwa 1000 sek^{-1} um 10% zu klein gemessen wird, so findet man bei einem Molekulargewicht von 10^6 für a den Wert 0,91 (Gradient 1000) statt 0,90 (Gradient 0) oder 0,508 statt 0,500. Der Fehler in a ist von der Größenordnung 1% und daher zu vernachlässigen. Die Errechnung der Strukturviskosität aus dem Gang von a mit dem Gradienten ist also prinzipiell möglich, praktisch allerdings werden die zu erwartenden Effekte für eine Auswertung viel zu klein sein. Es wurden auch unseres Wissens solche Beobachtungen noch nie berichtet.

Dagegen gibt es mehrere Arbeiten, die eine Abhängigkeit der ersten Wechselwirkungskonstanten in der Viskositäts-Konzentrations-Beziehung (k nach *Huggins*) vom Strömungsgradienten aufzeigen[2, 3, 4]. In der *Huggins*-Gleichung zum Beispiel:

$$\eta_{red} = [\eta] + k\,[\eta]^2 \cdot c$$

wird k um so kleiner, je stärker die Strukturviskosität in Erscheinung tritt. Dies ist auch auf Grund theoretischer Überlegungen zu erwarten, wie unlängst gezeigt werden konnte[5]. Solche Befunde sind vor allem in Hinblick auf die Versuche wichtig, k zu Aussagen über Fragen der Verzweigung, der Güte des Lösungsmittels und ähnliches heranzuziehen. Man wird in solchen Fällen stets zuerst untersuchen müssen, ob die vorliegende Lösung Strukturviskosität aufweist, ehe man aus einer eventuellen Änderung von k irgendwelche Schlüsse zieht.

Weiters wäre es sehr erwünscht, wenn man die Beiträge der Einzelteilchen und der Wechselwirkungseffekte trennen könnte, welche beide gemeinsam die beobachtete Strukturviskosität ergeben, wie wir schon mehrfach ausgeführt haben[6]. Zu diesem Zweck soll im folgenden versucht werden, die *Huggins*-Gleichung auf strukturviskose, verdünnte Lösungen zu erweitern.

---

[2] *E. H. Immergut, J. Schurz* und *H. Mark*, Mh. Chem. **84**, 219 (1953).
[3] *T. E. Timell*, Svensk Papperst. **57**, 777, 844 (1954).
[4] *C. H. Conrad, V. W. Tripp* und *T. Mares*, J. Physic. Coll. Chem. **55**, 1474 (1951).
[5] *J. Schurz*, J. Polymer Sci. **10**, 123 (1953).
[6] *J. Schurz*, Makromol. Chem. **12**, 127 (1954).

Die Erweiterung der *Huggins*-Gleichung.

Die verwendeten Symbole haben folgende Bedeutung:

η_{red} = reduzierte spezifische Viskosität = $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} / c$,
η = Viskosität der Lösung, η_0 = Viskosität des Lösungsmittels,
c = Konzentration,
G = mittlerer Strömungsgradient nach *Kroepelin* = $8\ V/3\ \pi\ r^3\ t$,
Index 0: beim Gradienten $G = 0$,
Index G: beim Gradienten G,
a = Proportionalitätskonstante für Einzelteilchen,
b = Proportionalitätskonstante für Wechselwirkungseffekte,
k = Wechselwirkungskonstante in der *Huggins*-Gleichung.

Wir wollen der Einfachheit halber von einem linearen Ansatz für die Abhängigkeit der reduzierten spezifischen Viskosität vom Strömungsgradienten ausgehen. Ein solches Verhalten wurde in vielen Fällen bei kleinen Gradienten beobachtet. Im übrigen kann der hier verwendete Ansatz in der folgenden Rechnung jederzeit durch einen anderen ersetzt werden, sobald ein geeigneterer zur Verfügung steht. Ebenso könnte an Stelle des mittleren Strömungsgradienten G die maximale Schubspannung verwendet werden, wie es sich in praxi in vielen Fällen als günstig erwiesen hat.

Wir setzen also die Änderung der Viskosität proportional dem Gradienten, und zwar sollen die Beiträge der Einzelteilchen durch die Konstante a repräsentiert werden, die von Wechselwirkungseffekten hingegen durch b. Wenn wir nun weiterhin in Erwägung ziehen, daß die Wechselwirkungsbeiträge auch noch zusätzlich der Konzentration c proportional sein werden, und daß nach der Theorie[7] die Effekte der Einzelteilchen nicht G, sondern G^2 proportional sind, so ergibt sich daraus für die reduzierte spezifische Viskosität η_{red} der Ansatz:

$$\eta_{red,\,G} = \eta_{red,\,0} - (a\,G + b\,c)\,G. \tag{1}$$

Wie man leicht sieht, geht diese Gleichung für $c \to 0$ über in:

$$[\eta]_G = [\eta]_0 - a\,G^2, \tag{2}$$

welche Beziehung in ähnlicher Form von uns bereits vorgeschlagen wurde, um die Strukturviskosität der Grenzviskositätszahl zu beschreiben[2]. Doch muß erwähnt werden, daß die Experimente es heute noch nicht erlauben, die Frage zu entscheiden, ob $[\eta]$ einen Gang mit G oder mit G^2 aufweist, so wichtig die Entscheidung dieser Frage auch wäre.

[7] *A. Peterlin* in *H. A. Stuart*, Das Makromolekül in Lösungen, S. 328. Physik der Hochpolymeren, Bd. II. Springer-Verlag. 1953.

Wir müssen nun den Ansatz (1) in die *Huggins*-Gleichung einführen. Dazu ist zu bedenken, daß die *Huggins*-Gleichung für den Fall gilt, daß *keine* strukturviskosen Effekte auftreten, also für den Gradienten 0. Dann lautet sie in unserer Schreibweise:

$$\eta_{\text{red},\,0} = [\eta]_0 - k\,[\eta]_0^2\,c. \tag{3}$$

Aus Gl. (1) rechnen wir $\eta_{\text{red},\,0}$ aus zu:

$$\eta_{\text{red},\,0} = \eta_{\text{red},\,G} + a\,G^2 + b\,c\,G.$$

Dies in Gl. (3) eingesetzt, ergibt:

$$\eta_{\text{red},\,G} = [\eta]_0 - a\,G^2 + (k\,[\eta]_0^2 - b\,G)\,c. \tag{4}$$

Das ist bereits die erweiterte *Huggins*-Gleichung. Tragen wir also $\eta_{\text{red},\,G}$ für verschiedene, konstante Gradienten gegen c auf, so erhalten wir Gerade, deren Interzept gleich $[\eta]_0 - a\,G^2$ und deren Steigung gleich $k\,[\eta]_0^2 - b\,G$ ist. Um der Gleichung ein handlicheres Aussehen zu geben, können wir noch schreiben:

$$a = a'\,[\eta]_0 \quad \text{und} \quad b = b'\,[\eta]_0^2$$

und erhalten dann endgültig:

$$\eta_{\text{red},\,G} = [\eta]_0\,(1 - a'\,G^2) + k\,[\eta]_0^2\,c\,(1 - b'\,G) \tag{5}$$

als die erweiterte *Huggins*-Gleichung. Man sieht sofort, daß im Falle von Strukturviskosität die Beiträge der Einzelteilchen $[\eta]$ verkleinern werden, während die Wechselwirkungseffekte die Neigung der Geraden verringern, also zu kleine Werte von k vortäuschen. Ist keine Strukturviskosität vorhanden, das heißt $a' = 0$ und $b' = 0$, so geht Gl. (5) sofort in die gewöhnliche *Huggins*-Gleichung über, wie man sich leicht überzeugen kann.

Diskussion und Vergleich mit der Erfahrung.

Wie bereits erwähnt, wird man für die praktische Auswertung von Viskositätsmessungen mit variabler Schergeschwindigkeit η_{red} Werte für verschiedene konstante Gradienten ermitteln und diese gegen c auftragen, wobei man eine Schar von Geraden erhält. Abweichungen von der Geraden zeigen an, daß der lineare Ansatz Gl. (1) nicht mehr gilt. Ist die Strukturviskosität nur durch Wechselwirkungseffekte verursacht, so werden die Geraden verschiedene Neigung, aber ein gemeinsames Interzept haben. Wirken dagegen nur die Einzelteilchen, so werden wir Gerade mit gleicher Neigung, aber verschiedenen Ordinatenabschnitten finden. Wir haben also in dieser Auftragung eine Möglichkeit, die Beiträge von Einzelteilchen und von Wechselwirkungen zur Strukturviskosität eindeutig zu trennen. Daß eine solche Zerlegung sehr wichtig ist, wurde schon verschiedentlich betont.

Im allgemeinen aber werden derartige Geraden sowohl verschiedene Neigung als auch verschiedene Ordinatenabschnitte haben, wobei man dann aus der Neigung b' und aus den Interzepten a' errechnen kann. Zu prüfen bleibt noch, ob die Zahlenwerte a' und b' bereits Konstante sind oder ob man aus ihnen noch irgendwelche Moleküleigenschaften (Molekulargewicht usw.) abspalten kann. Ferner könnte man durch genaue Messungen dieser Art prüfen, ob a' proportional G oder G^2 ist [vgl. Gl. (1)]. Letzteres wird bekanntlich von der Theorie verlangt[7], experimentell wurde aber bisher meist eher ein Gang mit G gefunden, wenn auch hinzugefügt werden muß, daß die bis jetzt bekannten Messungen zum größten Teil nicht genau genug sind, um diese Frage zu entscheiden. Die einzige Arbeit, die eindeutig eine horizontale Tangente bei $G \rightarrow 0$ zeigt (Gang mit G^2), ist eine neuere japanische Untersuchung[8].

Eine andere Frage wäre die, ob die Extrapolation nach $c \rightarrow 0$ tatsächlich alle Wechselwirkungseffekte eliminiert, oder ob nicht doch noch Auswirkungen solcher Effekte in die Viskositätszahl $[\eta]$ bzw. in ihr strukturviskoses Verhalten gewissermaßen „eingeschleppt" werden. Dies könnte erklären, wieso man experimentell für $[\eta]$ fast nie den reinen Gang mit G^2 findet, sondern meist einen Verlauf, der eher einer G-Proportionalität entspricht. Wir kamen in einer Arbeit über Cellulosenitrate[6] aus der Konzentrationsabhängigkeit der Strukturviskosität zum Schluß, daß die Extrapolation nach $c \rightarrow 0$ die Wechselwirkungseffekte doch weitgehend eliminiert. Wie man sieht, gibt es hier noch viele offene Fragen — nicht zuletzt auch die, ob die Theorie stimmt. Um hier Klarheit zu schaffen, brauchen wir aber sehr genaue Messungen der Strukturviskosität verdünnter Lösungen.

In diesem Zusammenhang müssen auch die neuerdings viel diskutierten Effekte des Minimums in der Viskositäts-Konzentrationskurve[9] sowie des gemeinsamen Schnittpunktes der η_{red}/c-Geraden für verschiedene Lösungsmittel bei negativer Konzentration[10] erwähnt werden, wenn auch die experimentelle Evidenz noch zu mangelhaft erscheint, um eine ausführliche Diskussion zu rechtfertigen. Übrigens scheinen auch die $\eta_{red,\,G}/c$-Geraden für verschiedene Gradienten einen gemeinsamen Schnittpunkt bei negativer Konzentration zu haben.

---

[8] *Eiichi Wada*, J. Scient. Res. Inst. **47**, 149, 159, 168 (1953).

[9] *H. Umstätter*, Makromol. Chem. **12**, 94 (1954). — *K. Edelmann*, Faserf. u. Textilt. **5**, 139 (1954). — *H. Batzer*, Makromol. Chem. **12**, 145 (1954). — *D. J. Streeter* und *R. F. Boyer*, J. Polymer Sci. **14**, 5 (1954). — *F. Patat* und *H. G. Elias*, Makromol. Chem. **14**, 40 (1954). — *Z. Mečnik* und *J. Lanikova*, Makromol. Chem. **14**, 118 (1954). — *H. Giesekus*, Kolloid-Z. **138**, 38 (1954).

[10] *D. C. Leverdon* und *P. G. Smith*, J. Polymer Sci. **14**, 375 (1954). — *R. Jungk*, Vortrag, 2. Aachener Kunststoff-Kolloquium vom 16. Juli 1954.

Die hier vorgeschlagene Darstellung, $\eta_{red, G}$ gegen c für verschiedene, konstante Gradienten, liegt erst für recht wenige Stoffe vor. *Conrad*[4] beschrieb Messungen an Cellulose in Cuoxam und Cuen, *Timell*[3] an

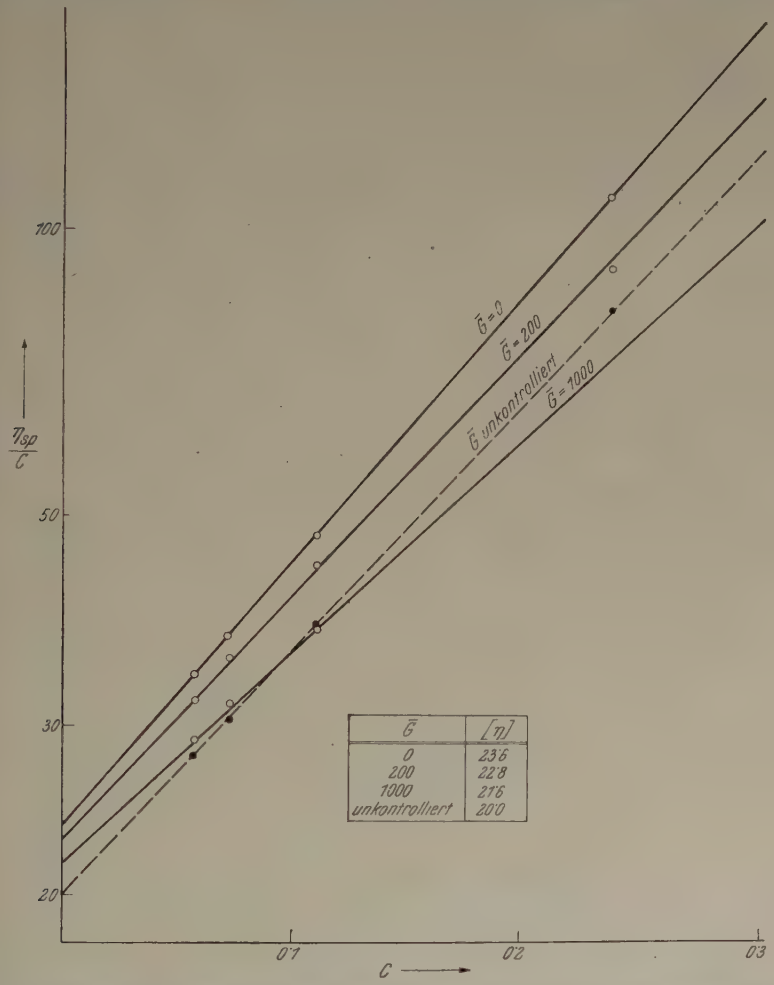


Abb. 1. Abhängigkeit der reduzierten spezifischen Viskosität η_{red} von der Konzentration c und Extrapolation nach $c \to 0$ für Cellulosenitrat in Aceton (Molekulargewicht 700000) bei verschiedenen konstanten mittleren Strömungsgradienten sowie ohne Kontrolle des Strömungsgradienten (strichliert).

Cellulosenitraten in Aceton und wir haben ebenfalls in früheren Arbeiten Cellulosenitrate in Aceton[6] vermessen. Alle diese Untersuchungen zeigen das nach unseren Ausführungen zu erwartende Verhalten: eine Schar von Geraden mit verschiedenen Ordinatenabschnitten und verschiedener Neigung. Abb. 1 zeigt ein typisches Beispiel dafür. Das

heißt also, daß in allen bis jetzt beschriebenen Fällen für die Struktur viskosität in verdünnten Lösungen sowohl die Einzelteilchen als auch Wechselwirkungseffekte verantwortlich sind.

Aus den erwähnten Arbeiten kann man also schließen, daß die hier vorgeschlagene Gl. (5) den experimentellen Befunden entspricht und gestattet, den Effekt der Strukturviskosität in die Beiträge der Einzelteilchen und der Wechselwirkungen aufzuspalten.

Meinem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *O. Kratky*, danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Über das Verhalten alkalischer Permanganatlösung.

Von

E. Abel*.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 3. Februar 1955.)

Das Verhalten alkalischer Permanganatlösung erscheint dem Verfasser trotz zahlreicher Publikationen auf diesem Gebiete keineswegs geklärt. Gründe hierfür werden angegeben und diskutiert. Schwierigkeiten, die mit der Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus verbunden sein dürften, werden aufgezeigt.

Es ist eigenartig, daß unsere Kenntnis über das Verhalten der wäßrigen Lösung zweier so einfacher Komponenten wie Permanganat und Alkali wenig vollständig ist. Zwei Gründe sind es insbesondere, die mir hierfür verantwortlich zu sein scheinen: Das Doppel in den Reaktionszielen bei Umsetzung zwischen MnO_4^-- und OH^--Ion einerseits, die Mannigfaltigkeit in Form und Konzentration der möglichen Zwischenprodukte anderseits.

Das erste Reaktionsziel ist Manganat; die Stöchiometrie dieser Umsetzung:

$$4\,MnO_4^- + 4\,OH^- \rightarrow 4\,MnO_4^{2-} + 2\,H_2O + O_2 \quad (I)$$

ist, soweit mir bekannt, im Detail nicht untersucht, doch weist eine Bemerkung in einer kürzlich erschienenen Arbeit[2], auf die ich noch zurückkomme, darauf hin, daß Nebenreaktionen, die die Stöchiometrie (I) merklich stören würden, praktisch nicht eintreten; kinetische Messungen

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

[1] Reduktion von Permanganat über die Mn^{IV}-Stufe hinaus ist kaum in Betracht zu ziehen, da weiterer Elektronempfang im Wege des OH^--Ions als Elektronsender an MnO_2^{2+} gebunden sein dürfte [*E. Abel*, Mh. Chem. **80**, 455 (1949); **81**, 681 (1950); **82**, 642 (1952)], diese Molgattung aber in alkalischer Lösung kaum wirksam ist.

[2] *M. C. R. Symons*, J. Chem. Soc. London **1953**, 3956; siehe auch ebenda **1954**, 3676.

ergaben nämlich übereinstimmende Resultate unabhängig von der Reaktionsverfolgung an Permanganat und an Sauerstoff.

Das zweite Reaktionsziel ist, unter Rückbildung von Permanganat, Mangandioxyd:

$$3\,MnO_4^{2-} + 2\,H_2O \rightarrow 2\,MnO_4^- + MnO_2 + 4\,OH^-, \qquad (II)$$

Hydrolyse von Manganat unter Wertigkeitswechsel.

Diese beiden Reaktions-Bruttostufen vollziehen sich mit sehr verschiedener Geschwindigkeit, (I) relativ schnell, (II) sehr langsam[3]; dieses Verhalten ist es, das vortäuscht, als ob Manganat ein definitiver Haltepunkt wäre[4], wiewohl sich leichthin Verhältnisse schaffen lassen, unter denen es hinreichend schnell und unter Umständen nahezu quantitativ[5] zu Braunsteinbildung kommt.

Unter Versuchsbedingungen, die das Gleichgewicht von (II)[6]:

$$\frac{[MnO_4^-]^2\,[OH^-]^4}{[MnO_4^{2-}]^3} = K$$

weitgehend nach rechts verlegen, drückt sich der Gesamtumsatz zwischen Permanganat und Alkali — [3 (I) + 4 (II)] — durch die Reaktionsgleichung

$$4\,MnO_4^- + 2\,H_2O \rightarrow 4\,MnO_2 + 4\,OH^- + 3\,O_2$$

aus, während bei Weiterreaktion der Rechtskomponenten von (II) sich die schließliche Umsetzung von Manganat — [2 (II) + (I)] — in die Form kleidet:

$$2\,MnO_4^{2-} + 2\,H_2O \rightarrow 2\,MnO_2 + 4\,OH^- + O_2.$$

Die Gleichgewichtskonstante K wurde erstmalig von *O. Sackur* und *W. Taegener*[7] auf Grund von Potentialmessungen zu bestimmen gesucht, doch erwiesen sich diese nicht als genau genug, um zu richtigen Werten zu führen; auf analytischem Wege erhielt *Ch. E. Ruby*[8] wohl einen

[3] Versuchsbedingungen, die (I) beschleunigen, verlangsamen im allgemeinen (II), wie die Gleichgewichtslage von (II) (siehe weiter unten) leicht kenntlich macht. — Der Mechanismus dieser letzteren Umsetzung ist vermutlich der folgende: Sehr langsame Hydrolyse:

$$MnO_4^{2-} + 2\,H_2O \rightarrow MnO_2 + 2\,OH^- + 2\,OH,$$

unmittelbar gefolgt von

$$2\,(MnO_4^{2-} + OH \rightarrow MnO_4^- + OH^-).$$

[4] Auf Ausschaltung von (II) durch den Kunstgriff der Ausfällung von MnO_4^{2-} als schwer lösliches Bariumsalz (Löslichkeitsprodukt $2{,}46 \cdot 10^{-10}$ 25° C[9]) beruht die Titrationsmethode unter Verwendung alkalischer Permanganatlösungen [*H. Stumm* und *W. Hauer*, Angew. Chem. **47**, 579, 791 (1934)].

[5] Siehe etwa *A. Lottermoser* und *R. Lehmann*, Kolloid-Z. **29**, 250 (1921).

[6] Das Gleichgewicht stellt sich bei Zimmertemperatur erst nach Tagen ein.

[7] Z. Elektrochem. **18**, 718 (1912).

[8] J. Amer. Chem. Soc. **43**, 294 (1921).

Betrag richtiger Größenordnung, aber erst *H. I. Schlesinger* und *H. B. Siems*[9] konnten durch den Kunstgriff, die Hydrolyse an Bariummanganat zu verfolgen, dessen Löslichkeitsprodukt sie ermittelten, so nahe als möglich zu der wahren Größe von K gelangen:

$$K = 16 \pm 7\ [(\text{Mol/l})^3;\ 25°\ \text{C}].$$

Aus diesem Zahlenwert lassen sich leicht die Bedingungen erhalten, unter denen die Zersetzung primär gebildeten Manganats merkbar in Erscheinung treten kann[10].

Man erkennt unmittelbar, wie wesentlich ein selbst sehr mäßiger Umfang der Stufe (II) die Messungen an Stufe (I) zu beeinflussen vermag; das System wird nicht nur heterogen, auch die kinetischen Beziehungen müssen schon allein durch die stöchiometrischen Verschiebungen erheblich beeinträchtigt sein[11]. Dazu kommt, daß, wie noch zu erörtern sein wird, Reaktion (I) sich sicherlich über peroxydische Zwischenverbindungen vollzieht, und die Möglichkeit katalytischer Einwirkung auf diese seitens des nachträglichen Zersetzungsproduktes MnO_2 gewiß naheliegt[12, 13].

---

[9] J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1965 (1924). Siehe auch die in vieler Hinsicht interessanten Untersuchungen von *H. I. Schlesinger, R. D. Mullinix, S. Popoff* und *E. E. Cordrey* am Permanganat-Manganat-System, Ind. Eng. Chem. **11**, 317 (1919); **15**, 53 (1923). — Zur Vervollständigung der Literatur über dieses System sei auch auf eine frühzeitige Arbeit von *A. Skrabal* und *J. Preiss* hingewiesen [Mh. Chem. **27**, 503 (1906)], sowie auf die Publikationenreihe von *J. Holluta*, „Der Reduktionsmechanismus von Permanganat und seine physikalisch-chemischen Grundlagen", insbesondere Z. physik. Chem. **113**, 464 (1924); **115**, 143 (1925).

[10] Es ist nicht ohne Interesse, sich das Ausmaß ermöglichter Zersetzung von in (I) gebildetem Manganat in Abhängigkeit von der Konzentration an Alkali zu vergegenwärtigen. Ist die Ausgangskonzentration an Permanganat, also die Konzentration von zunächst gebildetem Manganat etwa 0,001 (Mol/l), so vermag sich letzteres zu rund 10% zu zersetzen, wenn $(OH^-) = 1$ n, aber bereits zu praktisch 100%, wenn $(OH^-) = 0{,}1$ n.

[11] Siehe etwa *R. H. Ferguson, W. Lerch* und *J. E. Day*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 126 (1931).

[12] Siehe z. B. *G. Bredig* und *A. Marck*, Gedenkboek *van Bemmelen*, 1907, S. 342; *A. Lottermoser* und *R. Lehmann*, l. c.; aus neuerer Zeit etwa die Untersuchungen von *D. B. Broughton, R. L. Wentworth* und *M. E. Laing*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 741, 744 (1947).

[13] Solche Einwirkung wird offenbar ganz besonders maßgeblich bei kinetischen Untersuchungen des Drei-Komponenten-Systems Permanganat Alkali, Wasserstoffsuperoxyd. Dieses System war vor kurzem Gegenstand einer sehr ausführlichen Studie seitens Mme. *F. Fouinat-Walch* [J. chim. phys. **50**, 527 (1953)], doch entbehren die erhaltenen außerordentlich zahlreichen und mühsam gewonnenen Ergebnisse der Durchsichtigkeit, einerseits in Hinblick auf die infolge der oben besprochenen Zersetzung sich ausbildende Heterogenität und den dadurch hervorgerufenen katalytischen Zerfall von H_2O_2 an MnO_2, anderseits auch infolge der Nichtbeachtung der

Der *Mechanismus* der Umsetzung zwischen Permanganat und Alkali im Umfange der Reaktion (I) war wiederholt Gegenstand der Diskussion. Der erste Schritt in Richtung

$$MnO_4^- + OH^- \rightarrow MnO_4^{2-} + OH \qquad (1)$$

ist wohl kaum strittig, wiewohl *F. R. Duke*[14] für die Bildung des Radikals OH[15] den Gleichgewichtsvorgang

$$MnO_4^- + H_2O \rightleftharpoons MnO_4^{2-} + H^+ + OH$$

verantwortlich macht[16] und als geschwindigkeitbestimmend den Zusammentritt von 2 OH-Radikalen zu H_2O_2 annimmt.

Die *Reaktionsgeschwindigkeit* zeigt zwei auffallende Merkmale: Abhängigkeit von der Konzentration des Reaktionsproduktes Manganat[17] und Abhängigkeit von der Alkalikonzentration in einem Maße, das das durch den verzeichneten ersten Schritt (1) zu erwartende Ausmaß erheblich übersteigt[18]. Der erstgenannte Effekt ist bekanntlich beding

---

Reaktion zwischen MnO_4^- und OH^-. — Einzelne Einwendungen gegen der von mir entwickelten Mechanismus der Permanganatkatalyse von Wasserstoffsuperoxyd (siehe Anm. 1) sind mißverständlicher Natur. — Siehe auch *F. Fouinat*, C. r. acad. sci., Paris **226**, 1619 (1948); **227**, 1583 (1949); *F. Fouinat* und *M. Magat*, J. chim. phys. **47**, 514 (1950).

[14] J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3975 (1948); die daselbst in graphischer Darstellung enthaltenen kinetischen Angaben können infolge Heterogenisierung des Systems durch ausgeschiedenen Braunstein offenbar nicht als reproduzierbar angesehen werden.

[15] Gleichsam als „analytischer Nachweis" dieses Radikals könnte eine Reihe von Oxydationen gewisser organischer Substanzen durch alkalische Permanganatlösung betrachtet werden (*A. Y. Drummond* und *W. A. Watson* J. Chem. Soc. London **1953**, 435).

[16] Ein solches Gleichgewicht müßte offenbar auch den Oxydationen durch Permanganat in saurer Lösung vorgelagert sein; hierfür finden sich meines Erachtens keinerlei Anhaltspunkte.

[17] Siehe etwa *F. R. Duke*[14].

[18] Allenfalls ein gewisses Maß dieser Abhängigkeit, keineswegs aber eine Angabe tatsächlicher Geschwindigkeiten, mag aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersehen werden, die sich aus der erwähnten Arbeit von *M. C. R. Symons*[2] ergeben würde, falls der vom Autor empirisch gefundene Zusammenhang sich bis zum Reaktionsbeginn extrapolieren ließe:

25° C.

$(OH^-)\cdot 10^3$	$(MnO_4^-)_{t=0}\cdot 10^3$	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}\cdot 10^3$ *Symons*[2]
Mol/l	Mol/l	Mol/l, Min.$^{-1}$
7,73	2,90	0,36
3,58	2,90	0,02
2,76	2,32	0,008

durch die geschwindigkeitbeeinflussende Gegenreaktion von (1)[19], der zweitgenannte Effekt aber ist es, der, wie eingangs erwähnt, sich aus dem Mechanismus zurzeit nicht mit wünschenswerter Eindeutigkeit herausschälen zu lassen scheint.

Der Sonderfall liegt darin, daß hier das Hydroxylradikal nicht, wie in saurem Medium, als Oxydans wirkt, sondern als Reduktans, aber wohl *kaum* gemäß dem Schema

$$OH \rightarrow H^+ + O + e, \quad 2\,O \rightarrow O_2,$$

vielmehr höchstwahrscheinlich nach erfolgter „Polymerisierung“:

$$2\,OH \rightarrow (OH)_2 \rightarrow (H_2O_2) \rightarrow HO_2^- + H^+ \rightarrow O_2^{2-} + 2\,H^+$$

gemäß dem Schema

$$HO_2^- \rightarrow HO_2 + e \rightarrow H^+ + O_2 + 2\,e,$$

$$O_2^{2-} \rightarrow O_2^- + e \rightarrow O_2 + 2\,e.$$

Dann würde dem OH-liefernden Primärschritt:

$$k_1; \quad MnO_4^- + OH^- \rightleftarrows MnO_4^{2-} + OH \quad ; k_1' \qquad (1)$$

— in rein schematischer Ausdrucksweise, unter Umgehung aller zwischenliegenden Polymerisations- und Dissoziationsreaktionen — der OH-verbrauchende Schritt:

$$k_2; \quad MnO_4^- + (OH)_2 \rightarrow MnO_4^{2-} + 2\,H^+ + O_2^- \qquad (2)$$

folgen, mit anschließender Sauerstoffentwicklung nach der Reaktionsweise:

$$MnO_4^- + O_2^- \rightarrow MnO_4^{2-} + O_2$$

$$4\,MnO_4^- + 4\,OH^- \rightarrow 4\,MnO_4^{2-} + 2\,H_2O + O_2. \qquad (I)[20]$$

Hierbei setzt sich die stationäre *analytische* Konzentration (OH) ($= \zeta$) zusammen aus der Summe

$$(OH) = \zeta = [OH] + [O^-] + 2\,[HO_2^-] + 2\,[O_2^{2-}] + 2\,[H_2O_2]\,[21];$$

jeder der — aus Dissoziationsgleichgewichten ableitbaren — Summanden dieser Summe muß OH^--abhängig sein, und die mögliche Vielheit der tatsächlichen Komponenten, die im Wege von Parallelreaktionen zu (2) an Stelle der symbolischen Komponente $(OH)_2$ tritt, läßt, scheint mir, vorerst einen Einblick in die Rolle nicht zu, die die Alkalikonzentration in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit spielt.

---

[19] In (1) ist das Pfeilzeichen $\rightarrow$ durch $\rightleftarrows$ ersetzt zu denken.

[20] Die H^+ liefernden und die OH^- verbrauchenden Reaktionen sind der Kürze halber nicht angeschrieben; die k_1-Reaktionslinie tritt mit dem Faktor 2 in die Brutto-Reaktion ein.

[21] In Gegensatz zu runder Klammerung (analytische Konzentration) bedeutet eckige Klammerung die tatsächliche Konzentration.

Versucht man, wenigstens die Hauptzüge des diskutierten Mechanismus[22] der Kinetik der alkalischen Permanganatzersetzung (I) zugrunde zu legen, so bedarf es vereinfachender Voraussetzungen. Es sei an-

Tabelle 1.

$(OH^-) = 7{,}73 = b$; 25° C.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		$10^3 \cdot$							
Kurve	t'	$(a-x)$	$(a-x)_m$	x	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$	$k_1 b = \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_0}{a}$	$(x)_b$	$(\bar{x})_b$
A	0	2,90		—				—	
	10	1,71	2,30	1,19	0,120			15,5	
	16	1,38	1,55	1,52	0,055	0,125	0,041	9,0	11,0
	20	1,21	1,30	1,69	0,042			9,5	
	26	1,11	1,16	1,79	0,017			10,0	
B	0	3,86		—				—	
	12	2,25	3,05	1,61	0,135			17,2	
	20	1,77	2,01	2,09	0,062	0,155	0,041	10,3	13,0
	26	1,58	1,67	2,28	0,032			12,2	
	36	1,37	1,47	2,49	0,021			12,2	
C	0	4,83		—				—	
	7	3,40	4,12	1,43	0,20			—	
	24	2,13	2,76	2,70	0,075	0,20	0,042	13,8	14,8
	36	1,83	1,98	3,00	0,025			15,0	
	51	1,60	1,71	3,23	0,016			15,5	
D	0	6,15		—				—	
	18	3,17	4,66	2,98	0,167			17,1	
	35	2,68	2,92	3,47	0,03	0,26	0,042	17,7	18,5
	50	2,24	2,46	3,91	0,03			19,2	
	56	2,14	2,18	4,01	0,017			19,5	
	81	1,78	1,96	4,37	0,010			19,1	
E	0	9,67		—				—	
	10	7,10	8,38	2,57	0,257			—	
	30	5,00	6,05	4,67	0,105	0,35	0,036	31,8	27,9
	55	3,80	4,40	5,87	0,048			25,7	
	72	3,54	3,41	6,13	0,023			29,0	
	89	3,02		6,65				25,0	
							Mittel 0,041		

[22] In jüngster Zeit sind von zwei Seiten Mechanismen für die in Rede stehende Reaktion diskutiert worden:

B. Ježowska-Trzebiatowska, J. Nawojska und *M. Wrońska* [Bull. acad. polon. sci. Classe III, 1; 311 (1953); Chem. Abstr. 48, 9795 (1954)] erwogen einen Verlauf über MnO_4^{3-} und O-Atome, wie ein solcher wohl kaum in Frage kommt.

M. C. R. Symons[2] hat die Zersetzung von Permanganat in stark alkalischer

genommen, daß in der Tat nur die peroxydischen Komponenten[23] — reduzierend — in die Reaktion eintreten und deren Bildung momentan und praktisch quantitativ aus OH erfolgt. Dann ließe sich bei jeweils gegebener und praktisch konstanter Alkalikonzentration $[OH^-]$ — in symbolischer Darstellung — $\Sigma k_2 (OH)_2$ in einen konstanten Koeffizienten — $(k_2)_{[OH^-]}$ — vereinigen. Unter dieser Voraussetzung erhält man:

$$-\frac{d(MnO_4^-)}{dt} = 4\frac{d(O_2)}{dt} = k_1[MnO_4^-][OH^-] - k_1'[MnO_4^{2-}]\zeta$$

$$\zeta = \frac{k_1[MnO_4^-][OH^-]}{2(k_2)_{[OH^-]}[MnO_4^-] + k_1'[MnO_4^{2-}]}$$

$$-\frac{d(MnO_4^-)}{dt} = 2k_1(k_2)_{[OH^-]}[OH^-]\frac{[MnO_4^-]^2}{2(k_2)_{[OH^-]}[MnO_4^-] + k_1'[MnO_4^{2-}]}.$$

Ist — unter derselben Voraussetzung — a die Anfangskonzentration an MnO_4^-, b die als praktisch konstant vorausgesetzte Alkalikonzentration, x die dem Zeitpunkte t zugeordnete Abnahme von (MnO_4^-), so wird

$$\frac{dx}{dt} = k_1 b\frac{(a-x)^2}{a + (\varkappa)_b x}$$

$$(\varkappa)_b = \frac{k_1'}{2(k_2)_b} - 1,$$

und integriert:

$$((\varkappa)_b + 1)\frac{x}{a-x} - (\varkappa)_b \ln\frac{a}{a-x} = k_1 b t.$$

In vorstehender Tabelle 1 (Temperatur 25° C) sind an Hand der Publikation von *Symons*[2, 24] für $b = 7{,}73$ n[25] die zu verschiedenen

Lösung kinetisch verfolgt; spektrophotometrisch war keinerlei Heterogenität zu beobachten, wie ich einer freundlichen Mitteilung des Autors entnehme, in vollem Einklang mit der oben erörterten Gleichgewichtslage der Zersetzungsreaktion. — In der offenbar vorgefaßten Meinung, daß die vom Autor empirisch gefundene streckenweise Linearität zwischen Reaktionszeit und dem reziproken Quadrate der jeweiligen MnO_4^--Konzentration über den gesamten Reaktionsbereich Gültigkeit habe, diskutiert *Symons* den von ihm erwogenen Mechanismus in einer Weise, die schwerlich Zustimmung finden kann; den Mechanismus selbst aber halte ich für kaum zutreffend; der Zwischenstoff H_2O_2 würde einer wenig wahrscheinlichen trimolaren Reaktion entstammen.

[23] Es war wohl *A. A. Maksimov* [J. Russ. Phys. Chem. Soc., Chem. part. **57**, 357 (1925); Chem. Abstr. **20**, 3259 (1926)], der erstmalig darauf hinwies, daß „die Zersetzung von $KMnO_4$ in stark konzentrierter KOH eine Folge der Bildung sehr kleiner Anteile von K_2O_2 sei". — Interessant und aufschlußreich ist seine Bemerkung, daß Lithiumpermanganat sich nicht in gleicher Weise zersetze wie Kaliumpermanganat, weil sich Li_2O_2 unter den entsprechenden Bedingungen nicht bilde. — Siehe über Alkaliperoxydmanganate *I. R. Scholder* und *A. Kolb*, Z. anorg. Chem. **260**, 41 (1949).

[24] L. c. S. 3957, Abb. 1.

[25] Die genannte Publikation läßt für andere Alkalikonzentrationen eine Berechnung nicht zu.

Zeiten t (Kol. 2; Min.) photometrisch gemessenen Konzentrationen an MnO_4^- (Kol. 3) verzeichnet, soweit die allein vorliegende graphische Darstellung dies ermöglicht; die Kol. 4 und 6 enthalten die den jeweiligen (mittleren) MnO_4^--Konzentrationen $(a - x)_m$ (Kol. 4) zugeordneten jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ (Kol. 6); man erkennt, wie

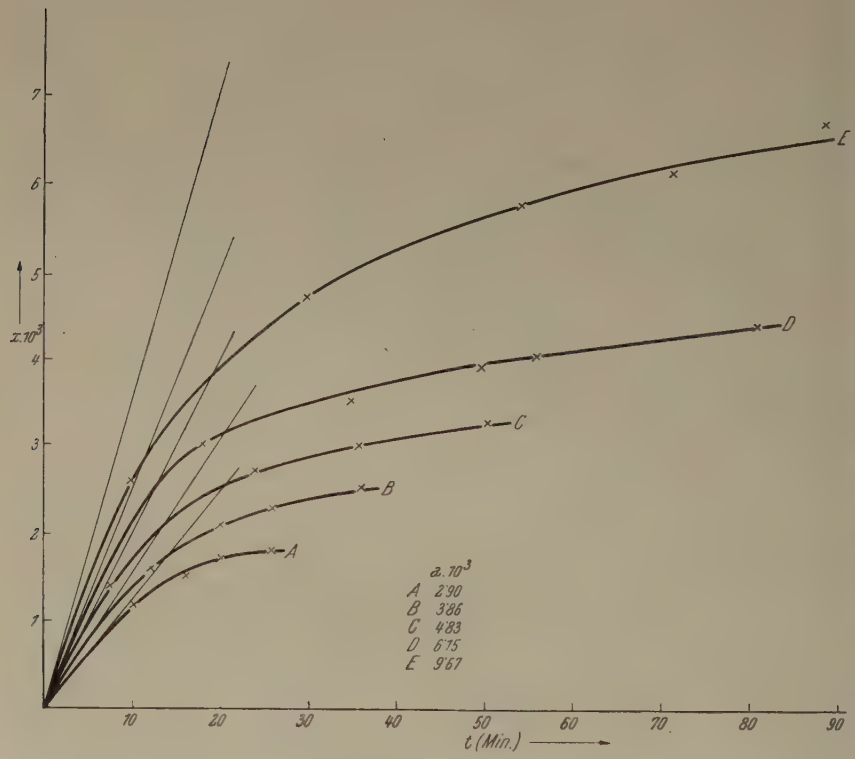


Abb. 1.

stark die Geschwindigkeit mit Reaktionsfortschritt, also mit zunehmendem Gehalt an dem Reaktionsprodukt Manganat (x) (Kol. 5) abnimmt.

Dem Kurvenverlauf (Abb. 1) wurde als Quotient der Anfangsgeschwindigkeit $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$ (Kol. 7), wie sich diese aus der Neigung der Tangenten ergibt, und der Anfangskonzentration a das Produkt $k_1 b$ (Kol. 8) entnommen, das sich als recht befriedigend konstant erweist:

$$(k_1 b)_{b=7{,}73} = 0{,}041\ [(\text{Mol/l})^\circ;\ \text{Min.}^{-1};\ 25^\circ\ \text{C}].$$

Unter der Annahme, daß die Linksgeschwindigkeit von (I) dem Alkaligehalt bis zu sehr hohen Konzentrationen proportional ist, ergibt sich mithin für den Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 von (I)

$$k_1 = \frac{0{,}041}{7{,}73} = 5{,}3 \cdot 10^{-3}\ [(\text{Mol/l})^{-1};\ \text{Min.}^{-1};\ 25°\ \text{C}].$$

Die nach obiger Beziehung berechneten Werte von $(\varkappa)_b$ zeigt Kol. 9, deren allfällige Mittelwerte — $(\bar{\varkappa})_b$ — Kol. 10; die primär zugrunde liegenden $(a - x)$-Werte (Kol. 3) sind, wie bereits bemerkt, einer graphischen Darstellung[26] so komplizierter Art entnommen, und die Fehlerquellen dieser Entnahme steigen mit steigender Permanganatkonzentration unvermeidlich so stark an, daß eine solche Mittelbildung angängig sein dürfte; aus gleichem Grunde mag es fraglich sein, ob die Zunahme von $(\bar{\varkappa})_b$ mit zunehmendem Anfangsgehalt von Permanganat in der Tat reell ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Verhalten alkalischer Permanganatlösungen trotz vielfacher Veröffentlichungen auf diesem Gebiete noch durchaus nicht klargestellt ist. Was mir wesentlichst erscheint, sind kinetische Bestimmungen bei variablen und zwar derart bemessenen — nicht allzu hohen — Alkaligehalten, daß die Lösung durchaus homogen bleibt, wobei es zweckmäßig sein dürfte, einerseits durch Ausfällung des Manganats dessen Geschwindigkeitseinfluß auszuschalten, anderseits durch Vorlage von Manganat dessen Einfluß besonders hervortreten zu lassen.

Der Österreichischen Akademie der Wissenschaften sage ich meinen verbindlichsten Dank für die Förderung meiner wissenschaftlichen Tätigkeit auf dem Gebiete der chemischen Kinetik durch Zuweisung von Geldmitteln aus der *Kuschenitz*-Stiftung.

[26] Diese gibt als Funktion von t den reziproken Wert des Quadrates der betreffenden MnO_4^--Konzentration; siehe Anm. 22.

Über eine einfache Darstellungsweise von Arsentrifluorid und eine Molekülverbindung mit Schwefeltrioxyd.

Von

A. Engelbrecht, A. Aignesberger und **E. Hayek.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 17. Februar 1955.)

AsF_3 und SO_3 treten zu einer unzersetzt destillierbaren Molekülverbindung $2\,AsF_3 \cdot 3\,SO_3$ zusammen. Diese entsteht nicht bei der Umsetzung von HSO_3F mit As_2O_3, die Reaktion läßt sich aber vorteilhaft zur Herstellung von AsF_3 in einer Glasapparatur verwenden.

Im Rahmen von Arbeiten über die Entstehung des $S_2O_5F_2$ wurde auch die Umsetzung von AsF_3 mit SO_3 untersucht. Hierbei zeigte sich, daß wohl eine heftige Reaktion eintritt, diese aber nicht analog der Umsetzung des SbF_5 mit SO_3 zum $S_2O_5F_2$ und einem Sulfat führt[1], sondern sich eine unerwartet stabile Verbindung der Zusammensetzung $2\,AsF_3 \cdot 3\,SO_3$ bildet. Diese läßt sich unzersetzt destillieren (Sdp. 138°/709 mm) und entsteht aus den Gemengen der Reaktionspartner im Überschuß sowohl der einen als auch der anderen Komponente.

Ein azeotropes Gemisch liegt nicht vor, wie die Molgewichtsbestimmungen zeigen und ebenso durch die Tatsache, daß auch im Vakuum dieselbe Substanz überdestilliert (Sdp. 52 bis 53°/7 bis 8 mm), bestätigt wird.

Das AsF_3 läßt sich durch stark SO_3 bindende Substanzen, wie NaF und As_2O_3, aus der neuen Verbindung praktisch vollständig in Freiheit setzen, wobei sich im ersteren Falle $NaSO_3F$ bildet, in letzterem ein Arsenoxysulfat nach

$$2\,AsF_3 \cdot 3\,SO_3 + 3\,As_2O_3 = 2\,AsF_3 + 3\,As_2O(SO_4)_2, \qquad (1)$$

da das normale Sulfat schon bei ziemlich niederen Temperaturen ein

[1] *E. Hayek* und *W. Koller*, Mh. Chem. **82**, 945 (1951).

Mol SO_3 abgibt. H_2SO_4 wirkt schwach SO_3abspaltend auf die Verbindung, HSO_3F gar nicht.

Diese Reaktionsweisen machen eine Konstitution der neuen Verbindung als Fluorsulfonat $As(SO_3F)_3 \cdot AsF_3$ unwahrscheinlich. Eine andere Möglichkeit wäre z. B. ein ringförmig trimeres SO_3 mit Anlagerung des elektrophilen AsF_3 an zwei O-Atome. Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in $POCl_3$ ergibt jedoch an Stelle von 504 nur etwa 200. Die Molgewichtsbestimmungen der beiden Bestandteile, einzeln in $POCl_3$ gelöst, weisen auf die monomeren Substanzen hin. Die Molekülverbindung erfährt also in $POCl_3$ eine Dissoziation, jedoch nicht bis zu den Einzelmolekeln. Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß $AsCl_3$ und andere Trihalogenide der 5. Gruppe mit Dioxan Molekülverbindungen im gleichen Verhältnis 2 : 3 bilden, diese dissoziieren aber in Benzol vollständig in ihre Komponenten[2].

Im Anschluß an die Bildung der Molekülverbindung war der Verlauf der Umsetzung von As_2O_3 mit HSO_3F von Interesse. Es ist bekannt, daß sich aus CaF_2, H_2SO_4 und As_2O_3 AsF_3 bildet, welches so auch üblicherweise hergestellt wird. Wenn HSO_3F auf As_2O_3 fluorierend wirkt, so wäre aus dem nach

$$As_2O_3 + 6\,HSO_3F = 2\,AsF_3 + 3\,SO_3 + 3\,H_2SO_4 \qquad (2)$$

freiwerdenden SO_3 die Bildung der Molekülverbindung zu erwarten. Durch die oben erwähnte Umsetzung des As_2O_3 mit der Verbindung nach Gl. (1) verläuft die Gesamtreaktion jedoch im wesentlichen nach

$$5\,As_2O_3 + 12\,HSO_3F = 5\,AsF_3 + 6\,H_2SO_4 + As_2O(SO_4)_2. \qquad (3)$$

Das erhaltene Arsenoxysulfat kann bei höheren Temperaturen (200 bis 300°) unter Abspaltung von SO_3 völlig zu As_2O_3 zersetzt werden, so daß bei größeren Umsätzen stufenweise eine vollkommene Verwertung des eingesetzten Arsentrioxyds erzielt werden kann, wie dies bei der Herstellung des AsF_3 aus As_2O_3 und wasserfreiem HF der Fall ist[3].

Der besondere Vorteil der Darstellungsweise des AsF_3 mit HSO_3F ist jedoch der, daß sie auch in Glasgefäßen durchführbar ist, ohne daß eine Verätzung des Glases eintritt. Es wurde so eine Ausbeute von 78% reinem AsF_3 nach Gl. (3) erzielt.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung der Molekülverbindung $2\,AsF_3 \cdot 3\,SO_3$.

Verwendet wurde eine Glasschliffapparatur, bestehend aus einem Rundkolben mit aufsteigendem Kühler und daraufgesetztem Tropftrichter.

---

[2] *C. J. Kelley* und *P. A. McCusher*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1307 (1943).

[3] *W. Kwasnik*, in *G. Brauer*, Handbuch der präparativen Chemie, S. 159. Stuttgart. 1954.

a) Zu frisch destilliertem SO_3 wurde durch den Tropftrichter und Rückflußkühler das AsF_3 langsam zugetropft, wobei heftige Reaktion eintrat. 123 g SO_3 (zirka 20% Überschuß) und 84 g AsF_3 ergaben 206 g Rohprodukt; aus diesem gingen bei der Destillation 55 g bei 42°, 20 g bei 137 bis 138°, 108 g bei 138° und 10 g bei 138 bis 139° über (709 mm).

b) Ein Gemisch der Bestandteile (SO_3-Überschu3) wurde 6 Stdn. im Bombenrohr auf 210° erhitzt. Auch hieraus destillierte zuerst SO_3, dann die Molekülverbindung ab.

c) Zu 86 g AsF_3 wurden 43 g frisch destilliertes SO_3 zugetropft (zirka 75% Überschuß des AsF_3), nach Beendigung der heftigen Reaktion 5 Min. unter Rückflußkühlung erhitzt. Die fraktionierte Destillation ergab zuerst bei 55° 38 g AsF_3, während der Rest zwischen 137° und 138,5° überging.

Zur Analyse wurde die unter a erwähnte, bei 138° übergehende Fraktion mit Wasser zersetzt (sehr heftige Reaktion) und dann das As mit Bromat, das SO_3 als $BaSO_4$ und das F nach *Hahn*[4] bestimmt.

$2\,AsF_3 \cdot 3\,SO_3$. Ber. As 29,73, SO_3 47,65, F 22,62.
Gef. As 29,93, 29,81, SO_3 47,51, 47,28, F 22,52, 22,25.

In SO_2Cl_2, $S_2O_5Cl_2$ und $POCl_3$ ist die Substanz unbeschränkt löslich und wird durch CCl_4-Zusatz wieder ausgefällt. Mit CCl_4 entwickelt sich auch in der Kälte langsam $COCl_2$. Die Dichte bei 20° beträgt 2,415. Ein Schmelzpunkt ließ sich nicht feststellen, da beim Abkühlen ständige Erhöhung der Viskosität eintritt, die bei — 70° zu einem festen Glas führt.

2. Umsetzung von $2\,AsF_3 \cdot 3\,SO_3$ mit NaF und As_2O_3.

Die Umsetzung der Molekülverbindung mit NaF verläuft auch unter Eiskühlung ziemlich heftig. Es wurde das Reaktionsgemisch 1 Std. unter Rückfluß erhitzt, dann konnte reines, SO_3-freies AsF_3 bei 62° abdestilliert werden. Aus 31 g der Molekülverbindung konnten 14,5 g AsF_3 erhalten werden (theor. 16,3 g) mit einem As-Gehalt von 55,9% (theor. 56,8%).

Die Umsetzung der Molekülverbindung mit As_2O_3 gibt nur leichte Erwärmung, die Gewinnung von AsF_3 erfolgt ebenfalls praktisch vollständig.

3. Umsetzung von $2\,AsF_3 \cdot 3\,SO_3$ mit H_2SO_4 und HSO_3F.

Die Molekülverbindung ist mit 97%iger H_2SO_4 mischbar. Durch Destillation wurden aus 12 g Molekülverbindung und 18 g H_2SO_4 nur $1^1/_2$ g AsF_3 in Freiheit gesetzt. Mit HSO_3F besteht ebenfalls völlige Mischbarkeit, beim Erhitzen geht kein AsF_3 über, sondern erst über 144° die Additionsverbindung.

4. Vakuumdestillation der Verbindung.

Es wurden im Vak. von 7 bis 8 mm bei 50° aus etwa 30 g 3 Fraktionen gewonnen, welche einzeln destilliert bei Normaldruck wieder zwischen 138 und 140° übergingen.

5. Kryoskopische Molgewichtsbestimmung in $POCl_3$.

Die Schmp.-Bestimmungen in doppelt destilliertem $POCl_3$ (25 bis 33 g $POCl_3$, 0,25 bis 1,9 g Substanz) wurden durch Temperaturablesung alle 30 Sek. verfolgt und nur Werte verwendet, bei denen die Unterkühlung

[4] *F. L. Hahn*, Z. analyt. Chem. **69**, 385 (1926).

unter 0,3° lag. Für die Molekülverbindung wurden Werte von 204, 202, 198, 203 und 199 (statt 504) erhalten. Für AsF_3 131 und 127 (statt 132), für SO_3 79, 77 und 87 (statt 80).

6. Umsetzung von As_2O_3 mit HSO_3F.

Die Umsetzung wurde zunächst in einem V 2 A-Topf mit aufgeflanschtem Deckel durchgeführt, an den ein aufsteigender und dann ein absteigender Eisenkühler anschloß. Es wurden zur Verfolgung der Reaktionsweise z. B. 80 g As_2O_3 mit 296 g HSO_3F [zirka 15% Überschuß nach Gl. (2)] vermischt und in der Apparatur erhitzt, bis nach etwa 1 Std. kein AsF_3 mehr überging. Das rohe Destillat wog 43 g, der Reaktionsgleichung 3 würden 42 g AsF_3 entsprechen. Nach Zugabe von weiteren 40 g As_2O_3 in den V 2 A-Topf und Erhitzen auf 160° konnten noch 40 g Rohprodukt erhalten werden. Beim Vermischen der insgesamt 83 g Rohfluorid mit NaF trat kräftige Reaktion ein, durch Destillation wurden 46 g reines AsF_3, entsprechend 52% Ausbeute nach Gl. (3) erhalten.

Zur Durchführung der Umsetzung in Glas wurde auf einen Rundkolben mit Schliff ein Intensivkühler (Glasschlange in weitem Rohr zwecks Zurückhaltung von HSO_3F) aufgesetzt. Es folgte ein absteigender Kühler und Vorlage in Eiskühlung. Der Intensivkühler wurde mit Saugluft bedient. Bereits beim Vermischen von 247 g HSO_3F und 144 g As_2O_3 trat kräftige Erwärmung ein, die sich zum Kochen steigerte. Das As_2O_3 löste sich völlig und durch Erhitzen mit freier Flamme konnten in $1^1/_2$ Stdn. bei 58 bis 62° 60 g AsF_3 überdestilliert werden. In bezug auf Gl. (3) war HSO_3F mit etwa 40% Überschuß vorhanden. Die Ausbeute betrug 78%, bezogen auf das eingesetzte As_2O_3.

Wir wollen auch an dieser Stelle den Bayer-Werken, Leverkusen, für die Beistellung der Fluorsulfonsäure danken.

Über die Dissoziationsenergien von S—S-Bindungen und verwandte Probleme.

Von

N. W. Luft*.

(Eingelangt am 15. Februar 1955.)

Durch kritische Überprüfung bekannter Literaturangaben sowie theoretische Überlegungen und Berechnungen wird gezeigt, daß Schwefeldampf außer den Molekülen S_8, S_6, S_2 und dem kürzlich beobachteten S_4 auch noch die ringförmigen Moleküle S_3, S_5 und S_7 enthält. Hochpolymere sind im Schwefeldampf wegen der mit fortschreitender Polymerisation verbundenen Entropieabnahme nicht vorhanden.

Die Gleichgewichtskonzentration von Biradikalen im Schwefeldampf ist unbedeutend, da die Aufbrechung spannungsfreier Schwefelringe etwa 63 kcal/Mol erfordert. Die niederen Biradikale zeigen wahrscheinlich Resonanz bis zu etwa $\cdot S_6 \cdot$; infolgedessen sollte eine gewinkelte ozonartige Struktur $S=S=S$ mit Doppelbindungen erhöhte Stabilität gegenüber dem Biradikal $\cdot S_3 \cdot$ besitzen. Das stabilste Trimere ist jedoch ein Dreierring mit Einfachbindungen.

Bis vor kurzem galten die Daten von *Kelley*[1], welche sich im wesentlichen auf die Arbeiten von *Preuner* und *Schupp*[2] sowie von *West* und *Menzies*[3] stützten, als grundlegend für die *Zusammensetzung* und thermodynamischen Eigenschaften des *Schwefeldampfes*. *Kelleys* Daten wurden

* Adresse: 52, Lady Bridge Road, *Cheadle Hulme*, Cheshire, England.

[1] *K. K. Kelley*, U. S. Bur. Mines, Bull. **406**, 1 (1937). — Vgl. *D. R. Stull*, Ind. Eng. Chem. **41**, 1968 (1949). — *G. Wunderlich*, Z. Elektrochem. **56**, 218 (1952).

[2] *G. Preuner* und *W. Schupp*, Z. physik. Chem. **68**, 129 (1909).

[3] *W. A. West* und *A. W. Menzies*, J. Physic. Chem. **33**, 1880 (1929). — Vgl. *R. S. Bradley*, Trans. Faraday Soc. **50**, 1182 (1954). — Neuerdings gibt *J. R. West*, Ind. Eng. Chem. **42**, 713 (1950), verbesserte Werte an, nämlich $\log P = 6{,}04892 - 4087{,}8/T$ bzw. $\log P = 4{,}57579 - 3288{,}5/T$ für den Sättigungsdampfdruck des Schwefels zwischen 100 und 300° bzw. 300 bis 1040° C, ferner den normalen Sdp. $t_b = 444{,}6°$ C (646° C bei 10 Atm.) und die kritischen Daten $P_k = 116$ Atm., $t_k = 1040°$ C, $p_k = 0{,}403$ g/cm³.

beispielsweise auch noch in den jüngsten Veröffentlichungen von *Gee*[4] sowie *Gamson* und *Elkins*[5] übernommen. Danach soll gasförmiger Schwefel zur Hauptsache aus den drei Molekülarten S_8, S_6 und S_2 bestehen; mit steigender Temperatur tritt fortschreitende Depolymerisation ein, so daß oberhalb 1000° K praktisch nur noch S_2 existiert, während oberhalb 2000° K auch atomarer Schwefel auftritt. *Aten*[6] konnte zwar tetrameren Schwefel in Schwefelschmelzen von 160° C durch Abschrecken und Lösen in Schwefelkohlenstoff nachweisen, aber erst in jüngster Zeit erscheint durch die thermodynamischen[7] und spektroskopischen[8] Untersuchungen von *Braune* und Mitarbeitern die Existenz von S_4 im Schwefel gesichert.

Kelley und auch *Braune* und Mitarbeiter faßten die experimentellen Ergebnisse in empirischen Gleichungen (mit 3 bzw. 2 Konstanten) für die Gleichgewichtskonstanten:

$$K_{2n} = P_{S_2}{}^n / P_{S_{2n}} \qquad (1)$$

der Depolymerisationsreaktionen:

$$S_{2n} = n\, S_2 \qquad (2)$$

mit $n = 1, 3, 4$ und bzw. 2 zusammen. Aus diesen wurden die Reaktionsenthalpien ΔH_{2n} und -entropien ΔS_{2n} ermittelt, welche in Kolonne I bzw. II der Tabelle 1 angegeben sind. Für die Auswertung wurde die

Tabelle 1. Reaktionsenthalpien ΔH_{2n} (kcal/Mol) und -entropien ΔS_{2n} (Cl).

S_{2n}	ΔH_{2n}		ΔS_{2n}		
	I	II	I	II	III
S_8	98,80	92,18	112,5	101,3	103,0
S_6	64,40	63,71	73,7	69,1	67,3
S_4	—	28,40	—	31,9	37,1

Bezugstemperatur von 600° K zugrunde gelegt, was der unteren Grenze der experimentellen Bedingungen entspricht. In Kolonne III derselben Tabelle 1 sind zum Vergleich theoretische Reaktionsentropien für 600° K angegeben. Diese wurden aus bekannten Daten[9, 10] für S_2 und aus den weiter unten quantenstatistisch berechneten Entropien der

[4] *G. Gee*, Trans. Faraday Soc. **48**, 515 (1952).
[5] *B. W. Gamson* und *R. H. Elkins*, Chem. Eng. Progr. **49**, 203 (1953).
[6] *A. H. W. Aten*, Z. physik. Chem. **88**, 321 (1914).
[7] *H. Braune*, *S. Peter* und *V. Neveling*, Z. Naturforsch. **6** a, 32 (1951).
[8] *H. Braune* und *E. Steinbacher*, Z. Naturforsch. **7** a, 486 (1952).
[9] Natl. Bur. Stand., Circular 500. „Tables of Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties." Washington. 1952.
[10] *L. Brewer* in „The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials". New York: McGraw-Hill Book Co., Inc. 1950.

Moleküle S_8, S_6 und S_4 erhalten. Würde man für S_8 die thermodynamischen Daten benützen, welche kürzlich *Scott* und Mitarbeiter[11] mit einer von der unsrigen verschiedenen Frequenzzuordnung berechneten, so erhielte man $\Delta S_8 = 110{,}3$ Cl bei 600° K (115,3 und 106,0 Cl bei 298,16 bzw. 1000° K), und die Abweichungen von den Werten der ersten beiden Kolonnen würden teilweise groß genug, um sicherlich außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen zu liegen. Mit den im nächsten Abschnitt berechneten Entropien ergibt sich aber bei S_8 und S_6 recht gute Anpassung an die experimentellen Werte von *Braune* und Mitarbeiter, bei S_4 jedoch nicht.

Obgleich unsere theoretischen Entropiewerte nur den Charakter einer guten Näherung besitzen und die Wahl einer höheren Bezugstemperatur für ΔS_4 den Unterschied verringern würde, muß trotzdem der Fehler wohl in der Auswertung der experimentellen Ergebnisse zu suchen sein. Der Schluß liegt nämlich nahe, daß Schwefeldampf außer den bisher berücksichtigten geradzahligen und höchstens achtgliedrigen ringförmigen Schwefelpolymeren auch noch andere enthält, z. B. S_3, S_5, S_{10} usw., sowie möglicherweise auch Biradikale der allgemeinen Zusammensetzung $\cdot S \cdot_n$. Hochmolekulare Biradikale $\cdot S \cdot_n$ bewirken bekanntlich die Viskosität von geschmolzenem Schwefel[12, 13], wobei nach den interessanten Erörterungen von *Gee*[4] im Bereich von 425 bis 435° K der Gewichtsanteil an Polymeren von 10^{-8} auf etwa 10%, die Zahl der Kettenglieder im Mittel von 100 auf 10^6 und die Viskosität von 0,1 auf 10^3 Poise abrupt anwachsen. Unlängst gelang es *Rice* und *Ditter*[14], aus Schwefeldampf von 0,1 Torr und 500° C durch Abschrecken mit flüssigem Stickstoff „grünen Schwefel" zu gewinnen, der nach den Angaben dieser Autoren wahrscheinlich Biradikale $\cdot S_8 \cdot$ darstellt, welche sich mit einer Aktivierungsenergie von 3,9 kcal/Mol in die gewöhnliche gelbe Modifikation S_8 umwandeln. Dem Molekül S_3 räumt allerdings *Gee*[4] in Analogie zum Ozon nur beschränkte Stabilität ein und schließt, daß es in Gleichgewichten neben S_8 und S_6 ohne Bedeutung ist.

Die kritische Untersuchung dieses Fragenkomplexes erfordert eine eingehendere Diskussion der Struktur und Trennungsenergien von S—S-Bindungen, deren Kenntnis durchaus wesentlich ist für das Verständnis der im Vergleich zu den entsprechenden Sauerstoffverbindungen[15] außergewöhnlichen Stabilität vielatomiger, ketten- und ringförmiger Schwefelmoleküle.

---

[11] *G. B. Guthrie, D. W. Scott* und *G. Waddington*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1488 (1954).

[12] *K. H. Meyer* und *V. Go*, Helv. Chim. Acta **17**, 1081 (1934).

[13] *R. E. Powell* und *H. Eyring*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 648 (1943).

[14] *F. O. Rice* und *J. Ditter*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6066 (1953).

[15] *N. W. Luft*, Z. Elektrochem. **59** (1955), im Druck.

Moleküldaten für cyklische Schwefelpolymere.

Die Atomabstände in S_8 werden zu $r\,(SS) = 2{,}10$ Å angenommen, während in der Literatur[11, 16] Werte von 2,08 und 2,13 $\pm$ 0,03 Å zu finden sind. Die Kernabstände in den niederen cyklischen Schwefelverbindungen S_n lassen sich aus dem Valenzwinkel α_n bzw. dem halben Spannungswinkel $\theta \simeq {}^1/_2\,(\alpha_8 - \alpha_n)$ nach der bei Cykloalkanen bewährten[17] Formel

$$r = (r_x/\theta)\sin\theta, \tag{3}$$

mit $r_x = r_8 = 2{,}10$ Å und $\alpha_8 = 105°$ schätzen[15]. Für den Grenzfall S_2 ergibt sich danach ein Kernabstand von 1,82 Å in guter Übereinstimmung mit dem genaueren spektroskopischen Wert 1,84 Å[18].

Scott und Mitarbeiter[11] verbesserten die Zuordnung[19, 20] der Schwingungsfrequenzen des S_8. Die von ihnen für die beiden niedrigsten, doppelt entarteten Grundfrequenzen angegebenen Werte, 150 und 86 cm^{-1}, scheinen aber noch zu hoch. Statt ihrer wählen wir hier die von *Gerding* und *Westrik*[21] in Schwefelschmelzen bei 190° C beobachtete Ramanfrequenz von 43 cm^{-1} sowie ~ 55 cm^{-1}, das heißt, wir fassen 86 und 103 bis 114 cm^{-1} als Obertöne auf. Da die beiden Grundfrequenzen annähernd den Charakter von Drillschwingungen besitzen, liefert diese Zuordnung nun auch für die zugehörigen Torsionsschwellen Werte, die von vernünftiger Größenordnung sind und sich dem für das verwandte Molekül ClS—SCl gefundenen Wert[22] gut anschließen.

Das Gebiet der SS-Streckfrequenzen[11] des S_8, nämlich 435 und 532 cm^{-1}, erscheint etwas breit im Vergleich zu dem für H_2S_6 beobachteten Bereich[23]. Außerdem wären für eine hypothetische Zickzackkette von n S-Atomen mit Valenzwinkeln α_n die $(n-1)$ Streckfrequenzen annähernd durch folgende Formel gegeben[24]:

$$\omega_{1n} = \bar{\omega}\,(1 + \cos\alpha_n \cos x)^{1/2} \tag{4}$$

mit

$$\bar{\omega} = (1/2\,\pi\,c)\sqrt{2\,f/m}, \tag{5}$$

[16] *B. E. Warren* und *J. T. Burwell*, J. Chem. Physics **3**, 6 (1935).

[17] *J. D. Dunitz* und *V. Schomaker*, J. Chem. Physics **20**, 1703 (1952). — Vgl. *H. J. Bernstein*, ibid. **15**, 284 (1947).

[18] *G. Herzberg*, „Molecular Spectra and Molecular Structure." I. Diatomic Molecules. Van Nostrand. 1951.

[19] *S. Bhagavantam* und *T. Venkatarayudu*, Proc. Ind. Acad. Sci., Sect. A **8**, 101, 105 (1938).

[20] *H. J. Bernstein* und *J. Powling*, J. Chem. Physics **18**, 1018 (1950).

[21] *H. Gerding* und *E. Westrik*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **62**, 68 (1943).

[22] *N. W. Luft* und *K. H. Todhunter*, J. Chem. Physics **21**, 2226 (1953).

[23] *F. Fehèr* und *M. Baudler*, Z. anorg. Chem. **258**, 133 (1949).

[24] *K. W. F. Kohlrausch*, „Der Smekal-Raman-Effekt". Leipzig: Becker & Erler. 1943.

f = Streck-Kraft-Konstante, m = Masse des S-Atoms, $x = \pi\, l/n$, $l = 1, 2 \ldots (n-1)$. Die „Bandenbreite" ist dann

$$\Delta\omega = \bar{\omega}_{1\,n} - \omega_{n-1,\,n} = \omega \cos \alpha_n \cos \pi/n, \qquad (6)$$

also für übliche S-Valenzwinkel $\alpha \sim 90$ bis 105° maximal 0 bis 62 cm^{-1} (für $n \to \infty$), das heißt, nur etwa die Hälfte des obigen Wertes. Benutzt man statt Gl. (4), welche nur unter der Voraussetzung verschwindender Deformationskonstanten $d/f = 0$ oder aber $x \geq 90°$ für Zickzackketten Gültigkeit hat, eine für den tatsächlichen Fall $d/f \simeq 0{,}08$ genauere, von *Kirkwood*[25] und *Pitzer*[26] auf n-Paraffine angewandte Gleichung, so errechnet sich eine noch geringere Breite. Anderseits sind beide Formeln auf den kronenförmigen S_8-Ring wohl nur beschränkt anwendbar. Aus diesem Grunde wollen wir lediglich die inaktive Frequenz von 532 durch 520 und letztere durch eine zusätzliche Frequenz bei 475 cm^{-1} ersetzen. Die in Tabelle 2 für S_6 und S_4 angegebenen Frequenzen sind Schätzwerte; die für cyklisches S_3 entsprechen einem Valenzkraftsystem mit $f = 1{,}90$ und $d = 0{,}18$ ($\times 10^5$ Dyn/cm).

Tabelle 2. Moleküldaten.

Molekül	r (SS), (A)	∢ (SSS), (°)	Grundfrequenzen (cm^{-1})
S_3	2,06	60	550, 520 (2)
S_4	2,09	90	520, 470 (3), 185 (2)
S_6	2,10	(100)	520, 470 (3), 435 (2), 185 (4), 43 (2)
S_8	2,10	105	520, 470 (3), 465 (2), 435 (2), 225, 216, 185 (2), 152 (2), 55 (2), 43 (2)
$\cdot S \cdot_3$	2,06	95	484 (2), 207
$\cdot S \cdot_4$	2,09	95	484 (3), 183 (2)
$\cdot S \cdot_6$	2,10	95	484 (5), 217 (2), 183 (2), 50 (3)
$\cdot S \cdot_8$	2,10	95	484 (7), 217 (3), 183 (3), 50 (5)

Mit diesen Daten wurden die thermodynamischen Funktionen, nämlich die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck $C_p°$ (cal/Mol · °K), Entropie S° (Cl) und die Funktion $-(F° - H_0°)/T$ für ein ideales Gas von S_n-Molekülen bei 1 Atm. Druck nach der bekannten Näherung[27] des harmonischen Oszillators und starren Rotators berechnet (Tabelle 3). Hierbei wurden nur Strukturen maximaler Symmetrie berücksichtigt, bei S_8 also nur die Kronenform der Symmetrie D_{4d}. Dies ist die bei

[25] *J. G. Kirkwood*, J. Chem. Physics **7**, 506 (1939).
[26] *K. S. Pitzer*, J. Chem. Physics **8**, 711 (1940).
[27] *A. Eucken*, „Lehrbuch der physikalischen Chemie", Bd. II, 1. Springer-Verlag. 1943. — *H. S. Taylor* und *S. Glasstone*, „Treatise of Physical Chemistry". New York. 1945.

gewöhnlicher und mittlerer Temperatur stabilste Konfiguration[16, 19], während bei hohen Temperaturen eine Reihe bereits früher beschriebener[11] Isomerer (D_{2d}-Wannenform, C_1-Formen mit d,l-Isomerie) auftreten, welche oberhalb 1000° K merkliche Beiträge zu den thermodynamischen Funktionen liefern. Das Hexamere S_6 besitzt dieselbe Art von Isomeren wie der Kohlenstoffring des Cyklohexans (vgl.[28]), also eine starre Sesselform mit D_{3d}-Symmetrie, die der Berechnung zugrunde gelegt wird und eine unendliche Mannigfaltigkeit stetig ineinander übergehender Konfigurationen einer weniger stabilen „beweglichen" Form. Die innere Rotations- und Faltbewegung letzterer ist aber wahrscheinlich derart durch Wechselwirkungspotentiale gegenüberliegender Bindungen eingeschränkt, daß man sie wohl am besten als Torsionsschwingungen um die Minimallagen der Boot- oder Wannenform (C_{2v}) bzw. der gestreckten Modifikation (V_d) behandeln könnte. Ähnliches gilt vermutlich für die Faltbewegung des S_4-Moleküls, für welches hier angenommen wird, daß die Spannungsenergie im ebenen Ring (D_{4h}) geringer ist als die Abstoßungsenergie der gefalteten V_d-Form.

Tabelle 3. Thermodynamische Funktionen für ideale Gase bei 1 Atm.

Molekül	300° K			600° K			1000° K		
	$C_p°$	$-(F°-H_0°)/T$	$S°$	$C_p°$	$-(F°-H_0°)/T$	$S°$	$C_p°$	$-(F°-H_0°)/T$	$S°$
S_2	11,47	54,55	63,76	13,1	61,5	72,3	13,6	67,4	79,3
S_4	16,82	58,36	70,78	19,0	68,0	83,3	19,5	76,3	93,2
S_6	27,31	73,53	93,20	30,5	88,9	113,4	31,3	101,9	129,1
S_8	37,63	83,36	110,04	41,9	104,4	137,9	43,1	122,1	159,5
S_3 ·	12,4	59,3	69,4	13,5	66,8	78,4	13,7	73,0	85,4
S_4 ·	15,6	64,8	76,8	17,2	72,8	87,1	17,6	80,6	96,0
S_6 ·	27,7	80,2	100,7	30,6	94,6	119,6	31,3	108,3	135,7
S_8 ·	37,9	91,8	119,2	42,0	110,9	144,8	43,1	129,5	166,9

Biradikale und Resonanz.

Für die Schwefelkette der Biradikale $\cdot S \cdot_n$, für welche keine Daten bekannt sind, darf man wohl eine ähnliche Struktur wie in den Hydriden HS_nH annehmen. Entsprechend der nicht ebenen Konfiguration von HS—SH[29] und ClS—SCl[30, 22] besitzen wahrscheinlich auch die langkettigen Hydride Potentialschwellen der inneren Rotation mit Minima in Gauche-Stellung. Demnach ist die stabilste Konfiguration die Helix- oder Korkzieherform. Der HS-Kernabstand wird gewöhnlich

[28] *L. J. Oosterhoff* und *P. Hazebroek*, Faraday Soc., Discuss. **10**, 87 (1951).
[29] *M. K. Wilson* und *R. M. Badger*, J. Chem. Physics **17**, 1232 (1949).
[30] *K. J. Palmer*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2360 (1938).

wie in H_2S[31] zu r (SH) = 1,334 Å angenommen, obwohl wahrscheinlich r (HS—H) < r (HS_2—H) < r (H—S ·) = 1,35 ist[32]. Der SS-Kernabstand beträgt 2,05 Å in HS—SH[29], für längere S-Ketten wächst er infolge erhöhter Abstoßungskräfte wahrscheinlich bis auf etwa 2,10 Å an (vgl. Tabelle 2).

Bei gestreckten Biradikalen $\cdot S \cdot_n$ ist das Auftreten von Resonanz gemäß

$$\cdot S—S—\ldots—S—S \cdot \longleftrightarrow S=S=\ldots=S=S$$

denkbar, wodurch sich die Kernabstände verkürzen würden; doch liegen experimentell dafür keine Anzeichen vor. Im Gegenteil folgert *Gee*[4] aus der Reaktionsenthalpie $\Delta H = -4$ kcal/Mol der Reaktion

$$\cdot S \cdot_n \rightleftharpoons \cdot S \cdot_{n-8} + S_8 \qquad (7)$$

in flüssigem Schwefel bei 160° C ($n \sim 10^6$), daß eher der S_8-Ring durch Resonanz gegenüber der Schwefelkette stabilisiert ist. Es dürfte jedoch wahrscheinlich sein, daß in beiden die Resonanzenergie verschwindet und ΔH hauptsächlich den Unterschied von Lösungswärmen zum Ausdruck bringt. Beim S_3 ist allerdings der Energiegewinn durch Doppelbindungsbildung im Vergleich zur Anregungsenergie des 4wertigen Zustandes des zentralen S-Atoms prozentuell größer, so daß die Chancen einer ozonähnlichen Struktur S=S=S verbessert sind. Trotzdem dürfte aber S=S=S weniger stabil sein als cyklisches S_3, da man seine Bildungsenthalpie, aus der von SO_2 und der bei der Substitution von O- durch S-Atome in SO_2 und $(SO_4)^=$ aufzuwendenden Energie, zu etwa 50 bis 60 kcal/Mol schätzt, während für letzteres weiter unten ein Wert von rund 32 kcal/Mol erhalten wird. Für das Radikal · S—S—S · ergibt sich daraus im nächsten Abschnitt, unter Zuhilfenahme von SS-Trennungsenergien und aus Ringspannungsenergien, eine Bildungsenthalpie von 72 kcal/Mol; das heißt das Biradikal $\cdot S \cdot_n$ ist etwas endothermer als S=S=S. In derselben Annäherung findet man, daß S=S=S=S etwa dieselbe Stabilität besitzt wie das Biradikal $\cdot S \cdot_4$ mit Einfachbindungen, während langkettige Moleküle $S=S_n=S$ mit $(n-1)$ — oder weniger — Doppelbindungen um etwa 10 bis 20 kcal/S-Atom instabiler

[31] *G. Herzberg*, „Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules". Van Nostrand. 1946.

[32] *Porter*[33] gibt die Grundfrequenz in HS zu rund 2600 cm^{-1} an. Dies entspricht einer Kraftkonstanten $f_{SH} = 3{,}9 \times 10^5$ Dyn/cm, während kürzlich aus emissionsspektroskopischen Beobachtungen[34] auf $f = 4{,}19$ geschlossen wurde und eine theoretische Interpolation[35] der Hydride der zweiten Reihe des periodischen Systems $f = 4{,}15$ und daraus ω (SH) = 2700 cm^{-1} liefert; diese Werte weichen nicht sehr von denen in H_2S ab.

[33] *G. Porter*, Faraday Soc., Discuss. **9**, 60 (1950).

[34] *S. Leach*, J. Chem. Physics **22**, 1261 (1954).

[35] *S. S. Mitra* und *Y. P. Varshni*, J. Chem. Physics **22**, 1269 (1954).

sind als die entsprechenden Biradikale $\cdot S—S_n—S \cdot$ mit Einfachbindungen. Dieser Schluß wird auch nahegelegt durch die bekannte Tatsache, daß die Disulfide H_2S_2[29], S_2Cl_2[30], $(H_3C)_2S_2$[36] und $(F_3C)_2S_2$[37] ausnahmslos die Kettenstruktur —S—S— und nicht die Konfiguration S=S< besitzen, da erstgenannte schätzungsweise 20 kcal/Mol stabiler als letztere ist.

Bei der quantenstatistischen Abschätzung der thermodynamischen Funktionen der Biradikale $\cdot S \cdot_n$ wurde nur der elektronische Triplett-Grundzustand ^3B berücksichtigt, der den Beitrag $R \ln 3$ zur Entropie liefert, sowie Frequenzen wie in den entsprechenden Hydriden HS_nH und wiederum nur Konfigurationen maximaler Symmetrie. In Wirklichkeit sollten je vier aufeinanderfolgende S-Atome der Kette nicht die Symmetrie C_{2h}, sondern Gauche-Konfigurationen besitzen, wobei die Zahl stabiler Isomerer möglicherweise noch durch Anziehungskräfte zwischen den einsamen Endelektronen in Minimallagen geringen Abstandes erhöht ist.

Bildungswärmen und Trennungsenergien.

Bildungswärmen einiger einfacher Schwefelverbindungen sind in bekannten Sammlungen thermodynamischer Daten enthalten[9, 10, 38, 39]. Die experimentellen Werte ΔH_{2n} (bei $\sim 600°$ K) der Tabelle 1 gestatten, unter Zuhilfenahme berechneter Wärmekapazitäten (Tabelle 3) die Bildungsenthalpien ΔHf (bei 298,16 und 0° K) für S_8, S_6 und S_4 zu be-

Tabelle 4. Bildungsenthalpien ΔHf und Spannungsenergien E_s, kcal/Mol.

S_{2n}	$\Delta Hf_{298}°$		$\Delta Hf_0°$		E_s	
	II	IV	II	IV	II	IV
S_8	24,5	24,1	25,4	25,0	0	0
S_6	23,5	25,3	24,2	—	5,2	8,2
S_5	(25,3)	—	—	—	(10)	—
S_4	29,3	—	29,8	—	17,1	—
S_3	(31,7)	—	—	—	(22,5)	—
S_2	28,7	29,86	28,7	(29,83)	22,6	24,2

rechnen; vgl. Tabelle 4. Die aus *Braunes* Daten ermittelten Werte (Spalte II) weichen nur wenig von bisherigen Literaturangaben (Spalte IV) ab.

[36] *C. C. Woodrow, M. Carmack* und *J. G. Miller*, J. Chem. Physics **19**, 951 (1951).

[37] *H. J. M. Bowen*, Trans. Faraday Soc. **50**, 452 (1954).

[38] *J. D'Ans* und *E. Lax*, „Taschenbuch für Chemiker und Physiker". Springer-Verlag. 1943.

[39] *W. H. Evans* und *D. D. Wagman*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **49**, 141 (1952).

Entsprechend seiner besonderen Stabilität darf man für den achtgliedrigen Schwefelring S_8 völlige Spannungsfreiheit voraussetzen. Die thermochemische Spannungsenergie E_s (einschließlich erhöhter Abstoßungsenergie usw.) für S_6, S_4 und S_2 kann dann einfach berechnet werden nach

$$E_s(S_n) = \Delta Hf(S_n) - (n/8)\,\Delta Hf(S_8); \tag{8}$$

Spannungsenergien für S_3 und S_5 wurden durch Auftragen von E_s/n gegen den halben Spannungswinkel θ interpoliert, eine Methode, die bei Cykloalkanen recht brauchbare Resultate liefert; danach wurde ΔHf für diese beiden Moleküle nach Gl. (8) berechnet (Tabelle 5).

Tabelle 5. Bildungsenthalpien (kcal/Mol) gasförmiger Moleküle.

Molekül	n = 1	2	3	4	5	6	8
S_n	65,8	28,7	31,7	29,3	25,3	23,5	24,5
HS_nH	—4,82	3,1	10,5	13,6	16,7	19,8	—
$\cdot S_n \cdot$	—	69	72	75	78	81	87

Die Bildungsenthalpien vielgliedriger spannungsfreier Schwefelketten können wie bei den höheren Paraffinkohlenwasserstoffen (vgl.[40]) als lineare Funktionen der Kettengliederzahl n angenommen werden, also

$$\Delta Hf(S_nH_r) = \alpha_r + \beta\, n, \tag{9}$$

wobei $r = 0$, 1 bzw. 2 für Biradikale $\cdot S \cdot_n$, Radikale $HS \cdot_n$ und Hydride H_2S_n. Ähnliches gilt näherungsweise für die Verdampfungswärmen L. Die Konstante β ist einfach wie folgt zu bestimmen. Zur Spaltung der SS-Ketten in H_rS_n und S_8 ist jeweils die Dissoziationsenergie D_{SS} aufzubringen. Fügt man darauf das so erhaltene $\cdot S \cdot_8$ zwischen die beiden aus H_rS_n ein, so gewinnt man wieder $2\,D_{SS}$. Nach Gl. (9) wird also:

$$\beta = {}^1/_8\,\Delta Hf(S_8) = 3{,}1 \text{ kcal/Mol}. \tag{10}$$

Anderseits erhält man durch entsprechenden Einbau von S-Atomen:

$$\Delta Hf(S) - D_{SS} = \beta. \tag{11}$$

Während sich α_2 aus bekannten Bildungswärmen der Hydride zu etwa 1,2 kcal/Mol ergibt, ist zur Ermittlung von α_1 und α_0 eine Kenntnis von SS- und HS-Dissoziationsenergien erforderlich.

Aus den beiden für die Dissoziationsenergie des S_2 angegebenen Werten[18], nämlich 101 und 83 kcal/Mol, und der Bildungswärme des S_2 nach *Braune* und Mitarbeiter[7] errechnet man $\Delta Hf(S) = 65{,}8$ bzw. 52,5 kcal/Mol (vgl. 66,8 bzw. 53,5 kcal/Mol nach *Evans* und *Wagman*[39])

[40] *E. J. Prosen* und *F. D. Rossini*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **34**, 263 (1945).

bei 298,16° K. Die höheren Werte gelten neuerdings als wahrscheinlicher[41]. Gl. (11) liefert dann $D_{SS} \simeq 62{,}7$ (bzw. 49,3) kcal/Mol für lange S-Ketten, während *Gee*[4] für flüssigen Schwefel eher etwas niedrigere SS-Dissoziationsenergien bevorzugt. Für die Bildungswärme des HS-Radikals errechnet sich eine untere Grenze von rund — 45 kcal/Mol aus der Aktivierungsenergie[42] $E \sim 5$ kcal/Mol der Reaktion $H + H_2S \rightarrow H_2 + HS$. Elektronenstoßversuche von *Franklin* und *Lumpkin*[43] liefern $\Delta Hf(SH) = 38{,}4$ kcal/Mol; die von *Stevenson*[44] ergeben den augenblicklich zuverlässigsten Wert $\Delta Hf(HS) = 35{,}4 \pm 0{,}9$ kcal/Mol, also $D(H \ldots SH) = 92{,}2$ und weiterhin, mittels $\Delta Hf(S) = 65{,}8$, $D(H \ldots S) = 82{,}8$ kcal/Mol, in guter Übereinstimmung mit spektroskopischen Daten von *Porter*[32] und besonders *Ramsay*[45]. Ferner erhält man mit der in Tabelle 5 angegebenen Bildungsenthalpie des H_2S_2 dessen Dissoziationsenergie zu $D(HS \ldots SH) \simeq$ $\simeq 67{,}7$ kcal/Mol. Dieser Wert ist hoch im Vergleich zu der Dissoziationsenergie des Cl_2 und der langer O-Ketten[15] und erklärt recht gut die beträchtliche Stabilität langer Schwefelketten. Normale SS-Dissoziationsenergien sollten allgemein zwischen diesem Wert und dem vorgenannten $D_{SS} = 62{,}7$ kcal/Mol liegen, also $D(HS..S_2H) \sim 64$ und entsprechend $D(H \ldots S_2H) \sim 88$, $D(HS_2 \ldots S_2H)$, ~ 63, $D(H \ldots S_4H) \sim 83$ kcal/Mol und so weiter. Somit erhält man $\alpha_1 \simeq 31$ und $\alpha_0 \simeq D_{SS} \simeq 63$ kcal/Mol zur Berechnung unbekannter Daten in Tabelle 5.

Zusammensetzung des Schwefeldampfes.

Aus den berechneten Daten für S_3, S_4, S_6 und S_8 wurden weitere, nämlich für S_5, S_7 und S_{10}, durch graphische Interpolation erhalten und daraus die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten K_n berechnet. Auf eine Wiedergabe der Resultate wird hier verzichtet, da die Werte wegen der besprochenen Vereinfachungen noch nicht als genügend zuverlässig gelten können. Sie sollten jedoch zur größenordnungsmäßigen Abschätzung der Konzentration dieser bisher vernachlässigten Molekülarten ausreichen, da die Unsicherheiten der hier ermittelten Werte sicher nicht größer und wahrscheinlich geringer als die bekannter experimenteller Daten sind.

In erster Näherung ergibt sich so, daß im Bereich geringer Schwefeldrucke, das heißt zwischen 150 und 400° C, S_6-Moleküle (60 bis 70%) vorherrschen sowie hauptsächlich S_8, S_7 und S_5 (zusammen 30 bis 40%) vorliegen. Die Konzentration von S_6 nach der vorliegenden Abschätzung

---

[41] *H. L. Friedman*, J. Chem. Physics **20**, 1046 (1952).
[42] *B. de B. Darwent* und *R. Roberts*, Faraday Soc., Discuss. **14**, 55 (1953).
[43] *J. L. Franklin* und *H. E. Lumpkin*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1023 (1952).
[44] *D. P. Stevenson*, Trans. Faraday Soc. **49**, 867 (1953).
[45] *D. A. Ramsay*, J. Chem. Physics **20**, 1930 (1952).

ist größer, die von S_8 kleiner als nach *Braune* und Mitarbeiter[7], beide Ermittlungen unterscheiden sich erheblich von früheren Angaben[1–3]. Der Anteil höherer Polymerer am Schwefeldampf sowie von Biradikalen ist unbedeutend im gesamten Temperaturbereich; diese Verbindungen können aber in Lösung und im adsorbierten Zustand eine Rolle spielen. Zwischen 500 und 700° C fällt die Konzentration von S_5 bis S_8 rasch ab, während die von S_3 und besonders S_4 erhebliche Werte erreicht. Bei noch höherer Temperatur verlieren auch diese Moleküle neben S_2 rasch an Bedeutung.

Auf Grund der vorstehenden Ergebnisse muß man auch die von *Braune* und Mitarbeiter[7] durchgeführte Auswertung ihrer experimentellen Ergebnisse, trotz der im Vergleich zu ihren Vorgängern erzielten Verbesserungen noch als einigermaßen überschlägig betrachten. Infolge der zutage getretenen Komplikationen erscheint aber eine eingehendere Erörterung erst berechtigt, wenn weitere experimentelle Daten zur Verfügung stehen.

Konduktometrische Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl.

Von

H. Iveković und V. Polak.

Aus dem Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät und Institut für anorganische Chemie der Technischen Fakultät der Universität in Zagreb (Kroatien, Jugoslawien).

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Februar 1955.)

Die beschriebene Methode beruht auf der Verbrennung der Probe in Sauerstoff und Messung der Leitfähigkeitsänderung von Bariumhydroxydlösung, die als Absorptionslösung für Kohlendioxyd dient. Die entstehende Kohlendioxydmenge wird mit Hilfe einer Gleichung errechnet. Der mittlere maximale Fehler beträgt weniger als $\pm$ 0,01% C. Dauer der Bestimmung etwa 20 Minuten.

Zahlreiche Autoren[1] haben bereits versucht, das rasche Absinken der elektrischen Leitfähigkeit einer Bariumhydroxydlösung beim Einleiten von Kohlendioxyd zur konduktometrischen Bestimmung des Kohlendioxyds heranzuziehen. Die Menge des absorbierten Kohlen-

[1] *J. R. Cain* und *L. C. Maxwell*, J. Ind. Eng. Chem. **11**, 852 (1919). — *H. A. Spoer* und *H. McGree*, ebenda **16**, 128 (1924). — *A. C. Raymond* und *H. M. Winegarden*, J. Biol. Chem. **74**, 189 (1927). — *L. E. Bayliss*, Biochemic. J. **21**, 662 (1927). — *W. D. Traedwell* und *Th. Zürrer*, Helv. Chim. Acta **17**, 869 (1934). — *A. S. Smith*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **6**, 293 (1934). — *S. Hatta* und *M. Katori*, J. Soc. Chem. Ind. Japan **37**, 278 (1934). — *K. W. Gorbatschev*, Himičeski Žurnal ser. B, Ž. prikl. himii 8, 1508 (1935). — *R. G. Newton*, Ann. Botany **49**, 381 (1935). — *J. G. Waugh*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 96 (1937). — *A. Lassieur*, C. r. acad. sci., Paris **206**, 606 (1938). — *T. Krasso*, Techn. Kurir **9**, 63 (1938). — *D. G. Clark J. Shaperjr* und *O. F. Curtis*, Plant. Physiol. **16**, 643 (1941). — *G. Ericsson*, Chem. Abstr. **41**, 5053 (1945). — *K. Gardner*, *W. J. Rowland* und *H. Thomas*, Analyst **75**, 173 (1950), u. a.

dioxyds wurde dabei mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt, die mit einer Bariumhydroxydlösung erhalten wurde. Einige von den zitierten Arbeiten verlangen genaue Kenntnis der Anfangskonzentration der Bariumhydroxydlösung. Solche Eichlösungen ändern jedoch ihre Konzentration schon durch Einwirkung des Kohlendioxyds der Luft, und es ist deshalb nicht leicht, ihre Konzentration konstant zu halten.

Iveković und *Ašperger*[2] haben eine Methode zur konduktometrischen Bestimmung des Kohlendioxyds beschrieben, die auch auf der Absorption des Kohlendioxyds in einer Bariumhydroxydlösung und der Messung ihrer Leitfähigkeit vor und nach der Absorption beruht, deren besonderer Vorteil darin besteht, daß es erstens nicht notwendig ist, die Anfangskonzentration der Bariumhydroxydlösung genau zu kennen, und zweitens, daß man keine Eichkurve heranziehen muß. Die Menge absorbierten Kohlendioxyds (a) in Grammäquivalenten wird mit Hilfe der folgenden Gleichung errechnet:

$$a = k \cdot \frac{W_0 - W}{W_0 \cdot W}, \tag{1}$$

in der W_0 den Anfangswiderstand und W den Endwiderstand der Bariumhydroxydlösung in Ohm bedeutet, während k eine für die zur Messung der Widerstände benützte Zelle charakteristische Konstante darstellt. Da nach dieser Methode rasch und mit genügender Genauigkeit auch geringe Mengen von Kohlendioxyd bestimmt werden können — bis etwa $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ Grammäquivalent — haben wir versucht, sie mit gewissen Änderungen zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl zu verwenden.

Bestimmungsmethode.

Die eingewogene Eisen- oder Stahlprobe wird bei geeigneter Temperatur im Sauerstoffstrom verbrannt. Die entstehenden Gase werden nach Abkühlung in ein Absorptionstürmchen eingeleitet, das mit Bariumhydroxydlösung geeigneter Konzentration beschickt ist. Vor Beginn des Versuches und nach Beendigung der Absorption werden der Anfangswiderstand (W_0) bzw. der Endwiderstand (W) der Lösung bei konstanter Temperatur gemessen. Wenn die Konstante k vorher bestimmt wurde, kann mit Hilfe der Gl. (1) die Menge absorbierten Kohlendioxyds (a) in Grammäquivalenten bzw. die Menge Kohlenstoffs (a') in Milligrammen mit Hilfe der folgenden Gleichung errechnet werden:

$$a' = \frac{600{,}5 \cdot k \,(W_0 - W)}{W_0 \cdot W}. \tag{2}$$

Daraus folgt der Kohlenstoffgehalt der Probe in % C:

$$\% C = \frac{600{,}5 \cdot k}{g} \cdot \frac{W_0 - W}{W_0 \cdot W}, \tag{3}$$

wo g die Einwaage der Eisen- bzw. Stahlprobe in Gramm bedeutet.

[2] *H. Iveković* und *S. Ašperger*, Rad. Jugosl. Akad. **276**, 139 (1949); Bull. intern. de l'Acad. yougosl. **5**, 45 (1949); Arhiv kem. **22**, 238 (1950).

Für die quantitative Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl nach der beschriebenen Methode haben sich Bariumhydroxydlösungen der Konzentration von etwa 0,02 n $Ba(OH)_2$ als geeignet erwiesen.

Die Temperatur der Absorptionslösung muß innerhalb $\pm$ 0,1° C konstant gehalten werden. Als geeignete Temperaturen haben sich diejenigen zwischen 17 und 35° C gezeigt. Die Messung der Widerstände W_0 und W muß bei derselben Temperatur vorgenommen werden, bei der die Konstante k bestimmt wurde.

Die Konstante k kann leicht bestimmt werden durch Einleiten einer bekannten Menge Kohlendioxyd a in eine Bariumhydroxydlösung, deren Anfangswiderstand W_0 vorher gemessen wurde. Die bekannte Menge Kohlendioxyd wird erhalten durch Zufügen der notwendigen Menge einer Natriumkarbonatlösung bekannter Konzentration zu einer verdünnten Schwefelsäure (1 : 3) und Austreiben des Kohlendioxyds durch Erwärmen. In unserem Falle, bei einer Absorptionslösung von etwa 28 ml 0,02 n $Ba(OH)_2$ ist die Menge von $0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalenten CO_2 bzw. 2,00 ml 0,02 n Na_2CO_3-Lösung geeignet. Die Konstante k wird aus der Gl. (1) als Mittelwert von mehreren Messungen des Widerstandes vor und nach der Absorption errechnet. Selbstverständlich muß bei Bestimmung der Konstante k das Absorptionstürmchen mit derselben Menge Bariumhydroxydlösung beschickt werden, die bei der Kohlenstoffbestimmung im Eisen benützt werden soll.

Da der negative Wert von k mit dem Widerstand der Lösung ein wenig ansteigt, wird die Kohlenstoffbestimmung um so genauer sein, je näher der Wert von W_0 bei der Bestimmung von a demjenigen ist, bei dem k bestimmt wurde. Der Unterschied zwischen beiden Werten von W_0 kann jedoch auch bis zu 200 Ohm betragen.

Apparatur.

In Abb. 1 ist O ein elektrischer Ofen, dessen Temperatur mit Hilfe des Widerstandes W nebst Amperemeter I auf die gewünschte Höhe bis 1300° C eingestellt werden kann. Der Sauerstoff wird einer Stahlflasche entnommen und durchströmt zuerst die Waschflasche F mit Natronlauge (etwa 30% NaOH), dann das Türmchen E und zwei U-Rohre U_1 und U_2, die mit Natronasbest beschickt sind. Das im elektrischen Ofen mit dem Verbrennungsrohr V und Schiffchen S entwickelte Kohlendioxyd wird durch das mit feuchter Chromsäure gefüllte U-Rohr C gespült, in dem Schwefeltrioxyd und Phosphorpentoxyd zurückgehalten werden. Das Gasgemisch durchströmt sodann die Kühlschlange K aus Glas, die sich in einem mittels eines Quecksilberkontaktthermometers T auf konstanter Temperatur gehaltenen Wasserthermostaten H befindet. Nachdem das Gasgemisch die Temperatur des Thermostaten angenommen hat, wird es in das mit Bariumhydroxydlösung beschickte Absorptionstürmchen A eingeleitet. Das Gasgemisch wird durch eine Sinterglasplatte P in der Lösung verteilt und entweicht zuletzt durch den Blasenzähler B ins Freie.

Im Absorptionstürmchen befindet sich die Elektrodenzelle Z mit platinierten Platinelektroden. Der Widerstand der Lösung wird am Konduktometer abgelesen. In unserem Falle bedienten wir uns eines *Heräus*-Ofens mit Platinheizkörper und des Konduktometers der Fa. Mullard Co., London. Das Verbrennungsrohr war von der Fa. Haldenwanger, Berlin. Das Absorptionstürmchen hatte eine Höhe von 30 cm und ein Fassungsvermögen

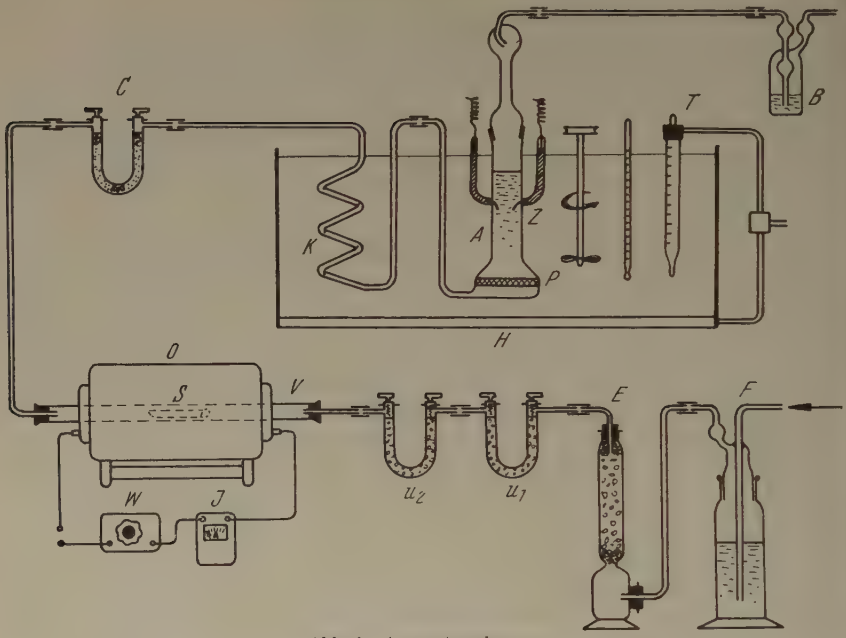


Abb. 1. Apparaturschema.

von 40 ml; es war mit 28 ml Bariumhydroxydlösung beschickt. Die Temperatur der Absorptionslösung wurde auf 25° ± 0,1° C gehalten. Alles übrige ist der Abb. 1 zu entnehmen.

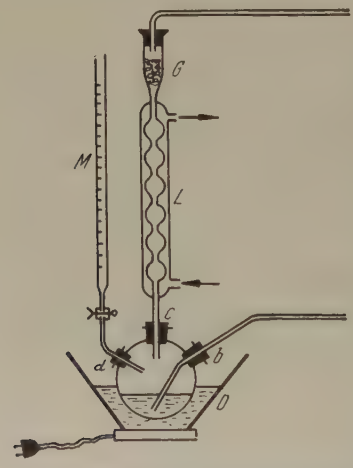


Abb. 2. Gefäß mit Bürette und Kühler.

Zur Bestimmung der Konstante k wurde dieselbe Apparatur benützt, nur trat an Stelle des elektrischen Ofens ein 100 ml fassendes Gefäß, das in Abb. 2 dargestellt ist. Das Gefäß ist mit drei Öffnungen versehen. Durch Öffnung b tritt der Sauerstoff ein, der mit Kohlendioxyd vermischt, das Gefäß durch Öffnung c verläßt. Durch den Stopfen der Öffnung d ist ein Röhrchen geführt, das mit der Spitze einer Bürette oder Mikrobürette M verbunden ist, zwecks Dosieren der 0,02 n Lösung von Na_2CO_3.

Das Gefäß befindet sich im Wasserbad D. Das feuchte Gasgemisch, das durch Öffnung c das Gefäß verläßt, durchströmt den Kühler L, der am oberen Ende erweitert und mit Glaswolle G gefüllt ist.

Versuchsergebnisse und Diskussion.

Die in der Tabelle 1 angeführten Ergebnisse von Bestimmungen an acht verschiedenen Stahlproben, die hier als Beispiele gezeigt werden,

bestätigen die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode. Es ergibt sich aus ihnen, daß der mittlere *maximale* Fehler weniger als $\pm 0{,}01\%$ C beträgt, was eine für die Praxis meistens genügende Genauigkeit vorstellt. Verlangt man aber noch kleinere Fehler, so müssen bei der Aus-

Tabelle 1.

Nr.	% C-Inhalt in Standardstahl (Herkunft)	In Probe genommen: Stahl in g	In Probe genommen: C in mg	Temperatur °C	W_0 Ohm	W Ohm	k	% C Konduktometrisch
1	0,55 (Techn. Fakultät, Zagreb)	1,0011	5,51	1100	172	295	— 0,374	0,544
		1,0007	5,50	1100	341	192	— 0,374	0,541
		0,9938	5,47	1150	171	296	— 0,374	0,558
		1,0008	5,50	1150	296	112	— 0,374	0,558
		1,0038	5,52	1150	172	295	— 0,374	0,542
2	0,10 (Eisenwerk Zenica)	1,0064	1,01	1200	413	439	— 1,070	0,092
		1,0076	1,01	1220	439	474	— 1,070	0,107
		1,0009	1,00	1180	526	571	— 1,070	0,096
		1,0043	1,00	1180	571	625	— 1,070	0,097
3	0,72 (Eisenwerk Zenica)	0,5015	3,61	1150	161	218	— 0,374	0,727
		0,5040	3,63	1150	218	341	— 0,374	0,737
		0,5076	3,65	1150	163	223	— 0,374	0,730
		0,5006	3,60	1150	223	347	— 0,374	0,719
		0,4999	3,60	1150	223	349	— 0,374	0,727
4	0,695 (British Chem. Standards Cr—V—Mo—Co-Steel „W“)	0,5016	3,49	1200	150	197	— 0,374	0,712
		0,4995	3,47	1200	150	196	— 0,368	0,692
		0,5004	3,48	1300	401	505	— 1,108	0,683
5	0,55 (Eisenwerk Štore)	0,5047	2,77	1150	278	431	— 0,368	0,559
		0,5001	2,75	1150	431	960	— 0,368	0,565
		0,5007	2,75	1150	162	203	— 0,368	0,550
		0,4997	2,75	1150	203	274	— 0,368	0,564
		0,4995	2,75	1210	188	244	— 0,374	0,549
		0,4995	2,75	1160	292	454	— 0,374	0,549
6	0,18 (Eisenwerk Jesenice)	0,5016	0,90	1200	394	418	— 1,070	0,187
		0,5013	0,90	1200	395	418	— 1,070	0,179
7	0,11 (Max-Planck-Inst. f. Eisenforschung, Stahl C-1)	0,2012	0,22	1200	240	260	— 0,114	0,109
		0,1988	0,22	1200	332	377	— 0,114	0,123
		0,2014	0,22	1150	262	284	— 0,114	0,110
8	0,64 (Max-Planck-Inst. f. Eisenforschung, Stahl Cr—Ni—Mo-2)	0,1031	0,66	1200	293	408	— 0,114	0,639
		0,0978	0,63	1200	408	658	— 0,114	0,652
		0,0979	0,63	1200	416	658	— 0,114	0,618

führung der Verbrennung noch weitere Vorsichtsmaßregeln vorgesehen werden, z. B. solche, die *Gardner*, *Rowland* und *Thomas*[3] empfehlen.

Wegen der großen Empfindlichkeit der Methode und der geringen Mengen Kohlendioxyd, die durch sie erfaßt werden können, ist bei ihrer Anwendung besondere Aufmerksamkeit der Blindprobe zu widmen. Es geschieht nämlich oft, daß neue Verbrennungsrohre bei hohen Temperaturen geringe Mengen Kohlendioxyd abgeben. *Gardner* und Mitarbeiter haben gezeigt, daß das Innere der Verbrennungsrohre wegen der Adsorption des atmosphärischen Kohlendioxyds nicht in der Kälte mit der Luft in Berührung kommen darf. Ziemlich große Fehler können weiter entstehen, wenn das Schiffchen mit den Händen statt mit einer Zange gefaßt wird. Es ist deshalb notwendig, die Verbrennungsrohre bei der anzuwendenden Verbrennungstemperatur auszuglühen und sich durch eine Blindprobe zu vergewissern, daß sie kein Kohlendioxyd mehr abgeben, das heißt, daß der Anfangswiderstand W_0 der Bariumhydroxydlösung sich nicht ändert. — Anderseits ist es notwendig, das Kohlendioxyd vollständig aus dem bei der Bestimmung der Konstante k verwandten Sauerstoff und der Schwefelsäure zu entfernen. Letzteres geschieht leicht durch Auskochen der verdünnten Säure im offenen Dreihalsgefäß (Abb. 2) vor Beginn der Bestimmung. Die Natriumkarbonatlösung ist mit ausgekochtem redestilliertem Wasser herzustellen. Statt Auskochen von CO_2 aus einer Natriumkarbonatlösung kann man auch die Verbrennung von Calciumkarbonat in demselben Ofen zur Bestimmung der Konstante k anwenden.

Dieselbe Absorptionslösung kann für mehrere Kohlenstoffbestimmungen verwendet werden. Es ist möglich, die Dauer einer einzelnen Bestimmung nach der beschriebenen Methode auf etwa 20 Min. herabzusetzen. Deshalb dürfte dieser Methode gegenüber der volumetrischen der Vorzug zu geben sein für Stähle mit kleinerem Kohlenstoffgehalt, welche bei der volumetrischen Methode große Einwaagemengen erfordern.

Kann die Temperatur der Absorptionslösung aus irgendeinem Grunde während der Bestimmung nicht konstant gehalten werden, so kann a mit Hilfe folgenden Ausdrucks errechnet werden:

$$a = \frac{m \cdot t' + n}{W_{(t')}} - \frac{n \cdot t + n}{W_{0\,(t)}}, \tag{4}$$

in dem $W_{0\,(t)}$ und $W_{(t')}$ den Anfangs- bzw. Endwiderstand bei den Temperaturen t bzw. t' bedeuten, während m und n zwei Konstanten sind, die durch die Gleichung

$$k = m \cdot t + n \tag{5}$$

definiert sind und durch Bestimmung der Konstante k bei zwei verschiedenen Temperaturen t und t' errechnet werden können.

[3] *K. Gardner*, *W. J. Rowland* und *H. Thomas*, Analyst **75**, 173 (1950).

Die definitive Form der neuen thermischen Zustandsgleichung: praktische Anwendungen.

Von

Joseph Himpan*.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. März 1955.)

Die definitive Form der vom Verfasser entwickelten, äußerst einfachen thermischen Zustandsgleichung wird an Wasser und Propan hinsichtlich der p—V—T-Data überprüft. Es wird eine befriedigende quantitative und qualitative Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden. Aus dieser Zustandsgleichung abgeleitete allgemeine Formeln zur Berechnung wichtiger Größen für den realen Stoffzustand, wie *Boyle-Mariotte*-Zustandsgrößen, Entropie, Enthalpie, spez. Wärmen C_v und C_p, Differenz der spez. Wärmen C_p—C_v, *Joule-Thomson*-Koeffizient, werden gebracht. Eine Überprüfung der gegebenen abgeleiteten Formeln an Kohlendioxyd, Wasser, Stickstoff, Ammoniak und Luft ergibt überall eine befriedigende qualitative und quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Das abschließende Ergebnis unserer Untersuchungen über die Auffindung einer leistungsfähigen thermischen Zustandsgleichung lautete[1]:

$$\left\{p + \frac{a}{(V-b)\,(T\,V-c)}\right\}\left\{V-d\right\} = R\,T. \tag{1}$$

In Gl. (1) bedeuten a, b, c, d individuelle Stoffkonstanten, die folgenden Beziehungen genügen:

$$a = p_c\,V_c^2\,T_c\,f_a, \tag{2}$$

$$b = V_c\,f_b, \tag{3}$$

$$c = T_c\,V_c\,f_c, \tag{4}$$

$$d = V_c\,f_d. \tag{5}$$

* 29—31, rue Dante, Savigny sur Orge (Seine-et-Oise), France.

[1] *J. Himpan*, Mh. Chem. **86**, 259 (1955). In dieser Arbeit soll Gleichung (5) auf S. 260 richtig lauten:

$$f_c = 1 - \frac{f_d + s - 1}{2}\left[1 + \sqrt{1 - \frac{4\,(1-f_d)}{s}}\right].$$

In den Gl. (2) bis (5) bedeuten p_c, V_c, T_c die kritischen Daten eines Stoffes, f_a, f_b, f_c, f_d abgeleitete, individuelle Stoffkonstanten, deren Berechnung ausführlich in[1] dargelegt ist.

Wir möchten nochmals kurz daran erinnern, daß die therm. Zustandsgleichung (1) folgenden Forderungen genügt:

a) Einfacher Aufbau und bequeme Handhabung;

b) einfache und eindeutige Berechnung der Stoffkonstanten, die von jedermann ohne spezielle Vorkenntnisse durchgeführt werden kann;

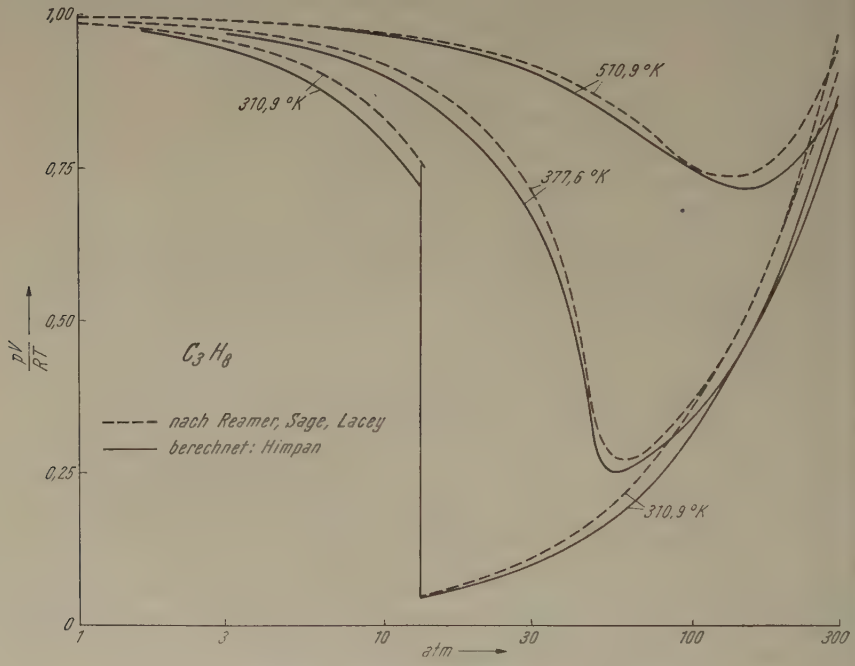


Abb. 1. Isothermen des Propans in Abhängigkeit vom Druck.

c) große quantitative Genauigkeit in einem weiten Zustandsgebiet;

d) Ermöglichung der quantitativen Berechnung kalorischer und anderer aus der Zustandsgleichung abgeleiteten Größen.

Ziel und Zweck dieser Arbeit ist es, die Leistungsfähigkeit unserer Zustandsgleichung darzulegen. Bei den nachfolgenden praktischen Beispielen benützten wir die Stofftabelle der Veröffentlichung[1]. Eine Wiederholung der benötigten Stoffkonstanten für die im nachfolgenden untersuchten Stoffe kann daher unterbleiben.

I. Wir beginnen mit der Prüfung des Quotienten $p\,v/RT$ in Abhängigkeit von p. Zu diesem Zwecke ermittelten wir zunächst für *Propan* das Verhalten von drei seiner Isothermen mittels unserer Zustands-

gleichung. Mit den Angaben von *Reamer*, *Sage* und *Lacey*[2] finden wir eine befriedigende quantitative Übereinstimmung (Abb. 1). Als zweiten Stoff untersuchen wir *Wasser*, dessen Verhalten bekanntlich sehr schwierig durch Zustandsgleichungen darstellbar ist, und vergleichen mit den Messungen von *Kennedy*[3]. Wieder finden wir im gesamten untersuchten Zustandsgebiet eine befriedigende quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung (Abb. 2), die bei höheren Dichten des Wassers besonders bemerkenswert ist.

Mittels Gl. (1) lassen sich die *Boyle-Mariotte*-Zustandsgrößen der

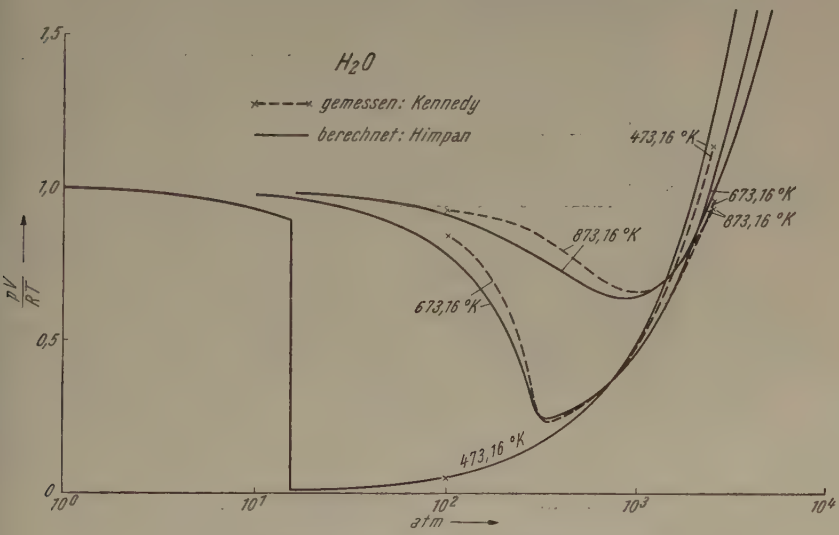


Abb. 2. Isothermen des Wassers in Abhängigkeit vom Druck.

Stoffe in einfacher Weise berechnen, indem wir in diese die Beziehung $p\,V = R\,T$ einführen. Man findet:

$$d\,(R\,T - b\,p)\,(R\,T^2 - c\,p) - a\,(R\,T - d\,p) = 0. \qquad (6)$$

Gl. (6) wurde von uns benutzt, um die *Boyle-Mariotte*-Temperatur in Abhängigkeit vom Druck für Kohlendioxyd und Wasser zu berechnen. Das Rechenergebnis steht in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den Messungen von *Amagat*[4], *Bridgman*[5] und *Kennedy*[3] (Abb. 3). Hier verdient bemerkt zu werden, daß wir für Stoffe mit großem kritischen Faktor (z. B. Wasser) die *Boyle-Mariotte*-Temperatur mittels einer

[2] *H. H. Reamer, B. H. Sage* und *N. N. Lacey*, Ind. Eng. Chem. **41**, 482 (1949).

[3] *G. C. Kennedy*, Amer. J. Science **248**, 540 (1950).

[4] *E. H. Amagat*, Ann. chim. physique (VI) **29**, 68 (1893).

[5] *P. W. Bridgman*, Proc. Amer. Acad. Arts Sciences **47**, 439 (1912).

früher von uns bekanntgegebenen Zustandsgleichung[6] im Gasgebiet hoher Drucke quantitativ nicht ganz befriedigend wiedergeben konnten. Eine ähnliche Schwierigkeit würden wir mit der in [1] bekanntgegebenen Zustandsgleichung finden. Daß auch diesen Mangel die sehr einfache Zustandsgleichung (1) im Prinzip zu beheben vermag, zeigt eindeutig Abb. 3.

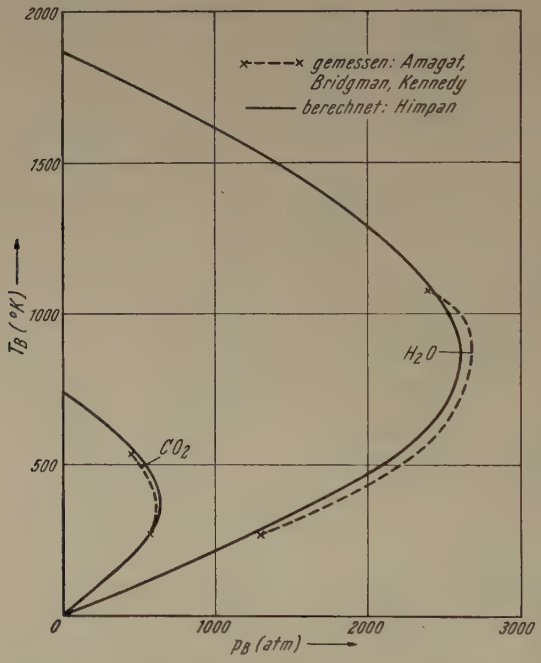


Abb. 3. *Boyle-Mariotte-Temperatur* des CO_2 und H_2O in Abhängigkeit vom Druck.

II. Die Anwendbarkeit unserer thermischen Zustandsgleichung beschränkt sich nicht nur auf die Berechnung der p—V—T-Data, sondern gestattet die Ableitung einer Anzahl weiterer, äußerst wichtiger Größen in einfacher Weise. Wir bringen davon einige der wichtigsten. Der kürzeren Schreibweise wegen werden wir in den erhaltenen Formeln einige Abkürzungen benützen, und zwar die folgenden:

$$V - b = B,$$

$$T\,V - c = C,$$

$$V - d = D,$$

$$(V^{\text{ideal}}_{p=1})_T - b = B^*,$$

[6] *J. Himpan*, Mh. Chem. **84**, 787 (1953).

$$T\,(V^{\text{ideal}}_{p=1})_T - c = C^*,$$

$$(V^{\text{ideal}}_{p=1})_T - d = D^*.$$

Man findet für:

1. Entropie $(S)_{T,V} = (S^{\text{ideal}}_{p=1})_T + \Delta S$; wobei:

$$\Delta S = R \cdot \ln\left(\frac{D}{D^*}\right) + \frac{a\,c}{T\,(b\,T - c)}\left[\frac{1}{C} - \frac{1}{C^*}\right] + \frac{a\,b}{(b\,T - c)^2}\ln\left(\frac{BC^*}{B^*C}\right). \quad (7)$$

2. Enthalpie $(H)_{T,V} = (H)_{V=\infty,T} + \Delta H$; wobei:

$$\Delta H = \frac{RT\,d}{D} + \frac{a}{(b\,T - c)}\left[\frac{2\,c}{C} - \frac{b}{B} + \frac{(2\,b\,T - c)}{(b\,T - c)}\ln\left(\frac{TB}{C}\right)\right]. \quad (8)$$

3. Spez. Wärme bei konstantem Volumen $(C_v)_{T,V} = (C_v)_{V=\infty,T} + \Delta C_v$; wobei:

$$\Delta C_v = \frac{2\,a}{T\,(b\,T - c)}\left[\left(\frac{b\,T}{b\,T - c}\right)^2 \ln\left(\frac{C}{TB}\right) - \frac{c\,(2\,b\,T - c)}{C\,(b\,T - c)} - \frac{1}{2}\left(\frac{c}{C}\right)^2\right]. \quad (9)$$

4. Spez. Wärme bei konstantem Druck $(C_p)_{T,V} = (C_p)_{p=0,T} + \Delta C_p$; wobei:

$$\Delta C_p = \frac{T\,(RBC^2 + a\,VD)^2}{C^2\,[RT\,(BC)^2 - a\,D^2\,(C + TB)]} - R +$$

$$+ \frac{2\,a}{T\,(b\,T - c)}\left[\left(\frac{b\,T}{b\,T - c}\right)^2 \ln\left(\frac{C}{TB}\right) - \frac{c\,(2\,b\,T - c)}{C\,(b\,T - c)} - \frac{1}{2}\left(\frac{c}{C}\right)^2\right]. \quad (10)$$

5. Differenz der spez. Wärmen $C_p - C_v$:

$$(C_p - C_v)_{T,V} = \frac{T\,(RBC^2 + a\,VD)^2}{C^2\,[RT\,(BC)^2 - a\,D^2\,(C + TB)]}. \quad (11)$$

6. *Joule-Thomson*-Effekt:

$$\delta = \frac{\dfrac{RTD\,(BC)^2 + a\,TVBD^2}{RT\,(BC)^2 - a\,D^2\,(C + TB)} - V}{(C_p)_{p=0,T} + \Delta C_p}. \quad (12)$$

[In Gl. (12) ist für ΔC_p die Beziehung (10) einzusetzen.]

III. Wir bringen jetzt einige praktische Anwendungen der obigen abgeleiteten Größen. Unter Benützung von Gl. (8) ermittelten wir den Verlauf von drei Isothermen der *Enthalpie* ΔH des Wassers in *Abhängigkeit* vom *Volumen* (Abb. 4). Wir greifen aus dieser Abbildung die Isotherme bei $T = 273{,}2°$ K heraus. Wasser hat bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von $p = 4{,}58$ mm Hg. Wir können mittels Gl. (1) das diesem Druck zugehörige Volumen berechnen und in Gl. (8) einführen. Man findet ein $(\Delta H)_{\text{gas}}$ praktisch gleich Null. Unter denselben Bedingungen hat Wasser im flüssigen Zustand ein Volumen von 18,01 ccm/Mol. Einführung dieses Wertes in Gl. (8) ergibt für $(\Delta H)_{\text{fl}} = -10100$ cal/Mol. $(\Delta H)_{\text{fl}} - (\Delta H)_{\text{gas}}$ ist aber nichts anderes als die negative Verdampfungs-

wärme. Diese müßte demnach für Wasser bei $T = 273{,}2°$ K und $p = 4{,}58$ mm Hg den Wert 10100 cal/Mol haben. Man mißt 10707 cal/Mol[7], also in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung.

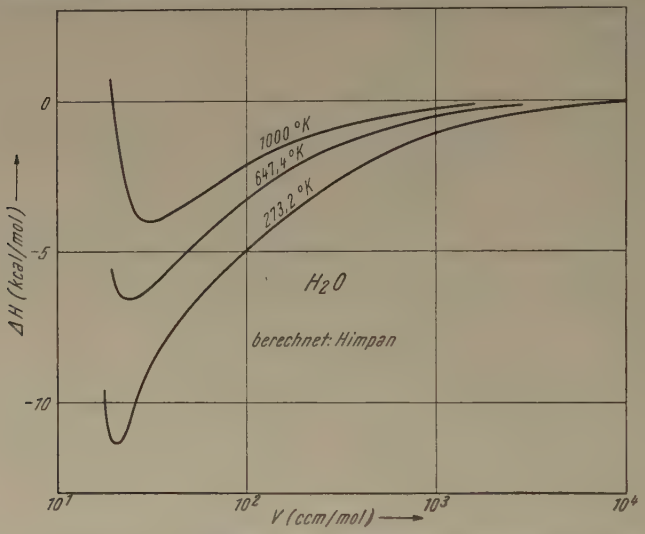


Abb. 4. Isothermen der Enthalpie ΔH des Wassers in Abhängigkeit vom Volumen.

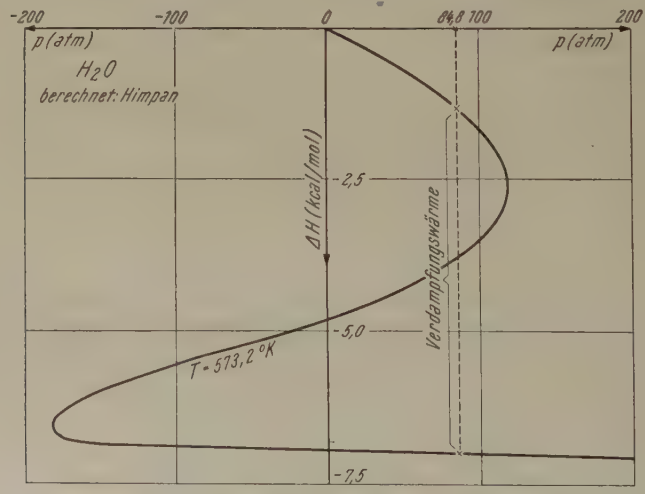


Abb. 5. Isothermen der Enthalpie ΔH des Wassers in Abhängigkeit vom Druck.

Enthalpieänderungen gibt man jedoch gerne, hauptsächlich aus Gründen der Überlieferung, in *Abhängigkeit vom Druck* an. Wir haben daher auch diese für Wasser bei der Temperatur $T = 573{,}2°$ K ermittelt

[7] Circular Natl. Bur. Stand. 500, Washington (1952).

und in Abb. 5 dargestellt. Der zugehörige Sättigungsdruck ist $p = 84{,}8$ Atm. Zieht man bei diesem Druck eine Senkrechte, so stellt der Abstand zwischen oberstem und unterstem Schnittpunkt mit der Enthalpiekurve wieder nichts anderes dar, als die Verdampfungswärme des Wassers unter den gegebenen Zustandsbedingungen, das heißt, die notwendige Energie für dessen Umwandlung aus dem flüssigen Zustand

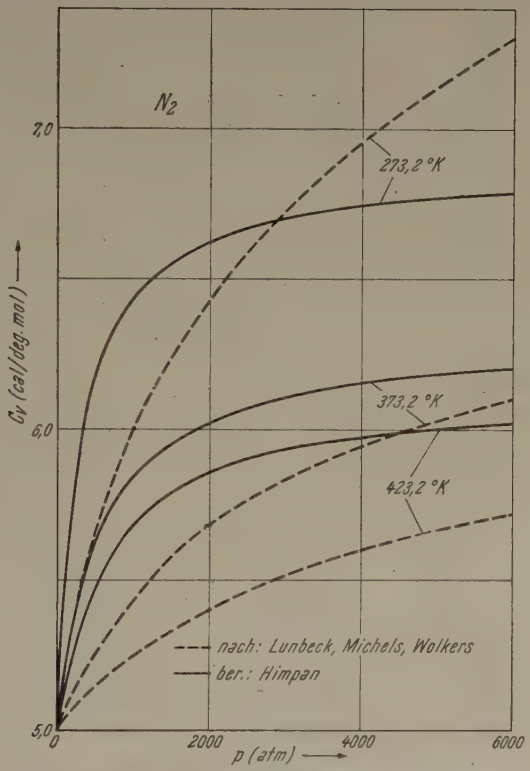


Abb. 6. Isothermen der spez. Wärme C_v des Stickstoffs in Abhängigkeit vom Druck.

in den gesättigten Dampfzustand. Man findet hierfür $\Delta H = 5700$ cal/Mol, das sind 95,5% von 6032 cal/Mol, welcher Wert im Taschenbuch „Hütte“[8] für die gleiche Größe angegeben wird. Berechnet man eine Anzahl derartiger Isothermen, so kann man daraus die bekannten Enthalpie-Druck-Diagramme konstruieren, ohne mehr auf die Durchführung langwieriger Messungen angewiesen zu sein. Erwähnt sei noch, daß der Abstand zwischen dem untersten Schnittpunkt der Enthalpiekurve und dem Schnittpunkt mit der Abszisse die Energie bedeutet, die wir flüssigem

[8] „Hütte“, Taschenbuch, 27. Aufl., I. Bd., S. 561. 1948.

Wasser ($p = 84{,}8$ Atm.; $T = 573{,}2°$ K) zuführen müssen, um es in den unendlich verdünnten Gaszustand bei gleichbleibender Temperatur überzuführen.

Wir kommen jetzt zur quantitativen Berechnung der *spez. Wärme* C_v bei endlichem Stoffvolumen. Dazu müssen wir ΔC_v berechnen können. Diese Größe ergibt sich durch zweimalige Differentiation der Zustands-

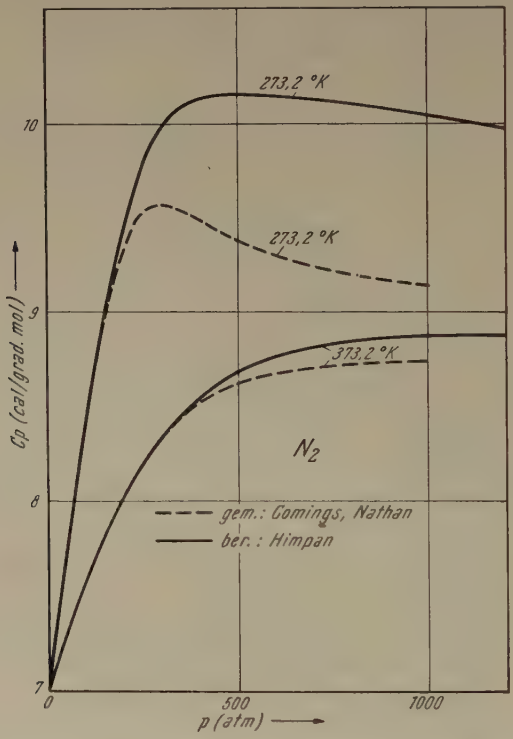


Abb. 7. Isothermen der spez. Wärme C_p des Stickstoffs in Abhängigkeit vom Druck.

gleichung mit nachheriger Integration des erhaltenen Termes; sie reagiert daher äußerst empfindlich und brüsk, besonders auf qualitative Unzulänglichkeiten einer Zustandsgleichung. Die meisten bekanntgewordenen Zustandsgleichungen vermögen daher ΔC_v nicht mehr qualitativ, geschweige denn quantitativ einigermaßen richtig wiederzugeben. Ein typisches Beispiel hierfür ist die *van der Waals*sche Gleichung selbst. Nach ihr sollte durchwegs $\Delta C_v = 0$, also C_v unabhängig vom Druck sein, in krassem Widerspruch mit der Erfahrung. Wir haben die spez. Wärme C_v des Stickstoffs für einige Isothermen mit Hilfe der Gl. (9) berechnet und finden das in Abb. 6 dargestellte Ergebnis. Im Vergleich

mit den Angaben von *Lunbeck*, *Michels* und *Wolkers*[9], welche C_v nicht direkt gemessen, sondern diese Größe selbst wieder durch graphische Differentiation und graphische Integration sehr präziser p—V—T-Messungen an N_2 gewonnen haben, finden wir wieder im untersuchten

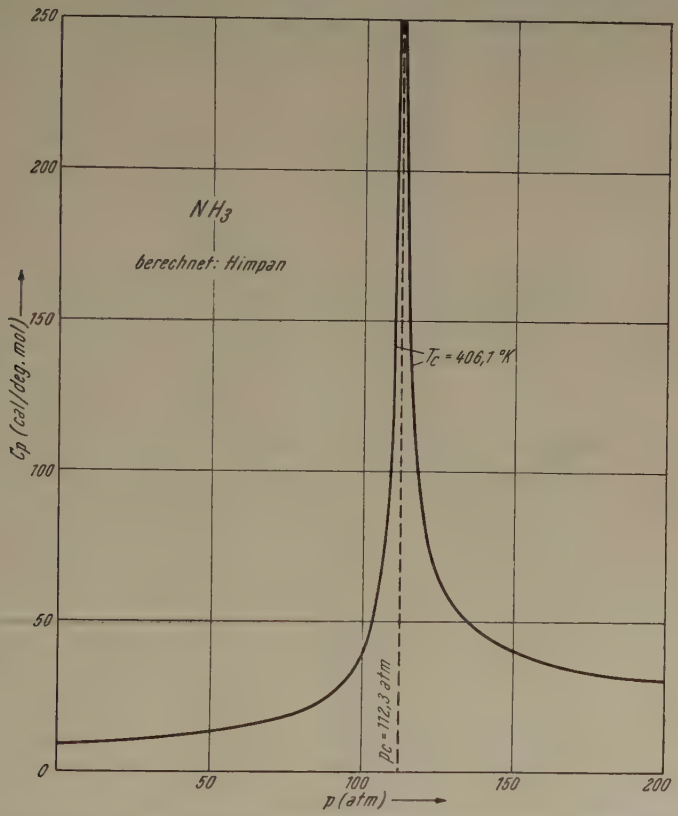


Abb. 8. Verlauf der spez. Wärme Cp des Ammoniaks bei dessen kritischer Temperatur in Abhängigkeit vom Druck.

Zustandsgebiet eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Die Abweichungen überschreiten nirgends 8%.

Im allgemeinen sehr wichtig ist die Kenntnis der Veränderung der spez. Wärme C_p bei endlichem Stoffvolumen. Mittels unserer Zustandsgleichung kann man dieselbe berechnen. Um das zu beweisen, sei Gl. (10) z. B. wieder auf Stickstoff angewandt. Das Ergebnis unserer Rechnungen

[9] *R. J. Lunbeck*, *A. Michels* und *G. J. Wolkers*, Appl. Sci. Res., Ser. A **3**, 197 (1952).

zeigt Abb. 7. Es steht in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *Comings* und *Nathan*[10].

Die spez. Wärme C_p eines jeden Stoffes muß im kritischen Punkt unendlich groß werden. Quantitative Überlegungen an der kritischen Isotherme führen zu diesem Ergebnis. Unsere Zustandsgleichung vermag diese Tatsache wiederzugeben. Zum Beweise dafür untersuchen wir

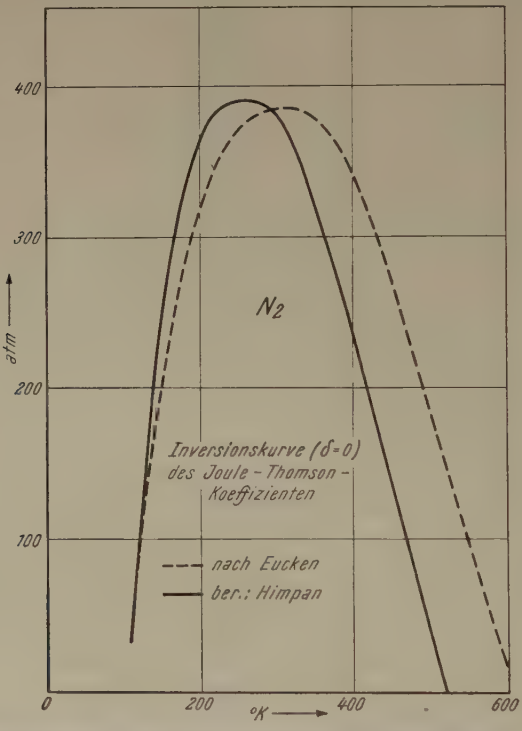


Abb. 9. Inversionskurve des *Joule-Thomson-Koeffizienten* des Stickstoffs im $p-T$-Diagramm.

einen beliebigen Stoff, z. B. Ammoniak, und berechnen mittels Gl. (10) dessen spez. Wärme C_p bei der kritischen Temperatur in Abhängigkeit vom Druck. Abb. 8 zeigt das Resultat unserer Rechnung. Zu dessen quantitativer Nachprüfung standen uns leider keine genügend zuverlässigen Meßpunkte zur Verfügung, es steht aber auf alle Fälle in vorzüglicher qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Wir prüfen jetzt noch Gl. (12) an Stickstoff, indem wir mit ihrer Hilfe die Inversionskurve des *Joule-Thomson-Koeffizienten* berechnen und vergleichen unser Rechenergebnis mit den diesbezüglichen Angaben

[10] *E. W. Comings* und *H. F. Nathan*, Ind. Eng. Chem. **39**, 964 (1947).

von *Eucken*[11]. Abb. 9 zeigt, daß wir eine gute qualitative und quantitative Übereinstimmung finden.

R. W. Pohl bringt im I. Band seiner Einführung in die Physik[12] ebenfalls ein Beispiel über den *Joule-Thomson-Effekt*. Er bringt dieses Beispiel insbesondere deswegen, um einerseits die Druckabhängigkeit des *Joule-Thomson-Koeffizienten* anschaulich darzulegen und anderseits, um das

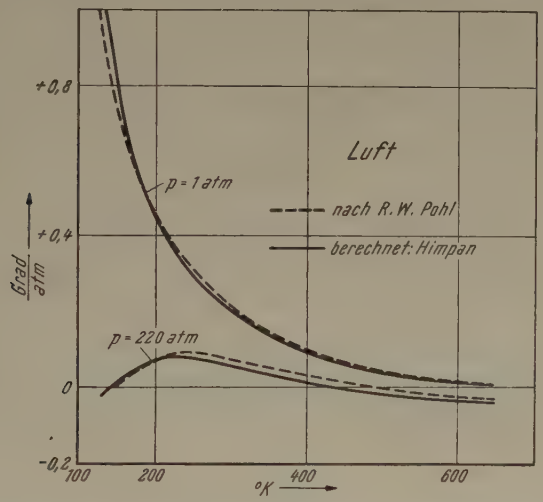


Abb. 10. Isobaren des *Joule-Thomson-Koeffizienten* der Luft in Abhängigkeit von der Temperatur.

vollständige Versagen der *van der Waals*schen Gleichung bei der Darstellung der Druckabhängigkeit dieser Größe aufzuzeigen. Wir haben mittels Gl. (12) ebenfalls den *Joule-Thomson-Koeffizienten* der Luft unter denselben Bedingungen wie bei *Pohl* berechnet und finden das in Abb. 10 gezeigte Ergebnis. Es steht in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Erfahrung.

---

[11] *A. Eucken*, Grundriß der physikalischen Chemie, 5. Aufl., S. 114. 1942.

[12] *R. W. Pohl*, Einführung in die Mechanik, Akustik und Wärmelehre, 12. Aufl., S. 266f. Berlin: Springer-Verlag. 1953.

Eine neue Variante der Synthese der 2,3-^{14}C-Bernsteinsäure.

Von
G. Billek.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 23. März 1955.)

Es wird eine vom 2-^{14}C-Natriumacetat ausgehende und über die 2-^{14}C-Monobromessigsäure verlaufende Synthese der 2,3-^{14}C-Bernsteinsäure beschrieben. Diese Synthese läßt sich im Gegensatz zu bereits bekannten Verfahren in einfacheren Apparaturen durchführen.

Über Synthesen der mit ^{14}C an den Methylengruppen markierten Bernsteinsäure wurde bereits von mehreren Autoren berichtet[1, 2, 3]. Am einfachsten erscheint der von *Jorgensen*[1] angegebene Weg: Aus 2-^{14}C-Natriumacetat wird 2-^{14}C-Essigsäure hergestellt, chloriert, verestert und mit Natriummalonester zum 2-Carbäthoxy-3-^{14}C-bernsteinsäureester kondensiert. Verseifung und Dekarboxylierung dieses Trikarbonsäureesters liefert die aktive Bernsteinsäure, die infolge der Symmetrie des Moleküls und der damit verbundenen Gleichwertigkeit der Atome 2 und 3 als 2,3-^{14}C-Bernsteinsäure bezeichnet werden muß[4].

Die 2-^{14}C-Essigsäure kann nach *Ostwald*[5] aus dem 2-^{14}C-Natriumacetat mittels wasserfreier Salzsäure hergestellt und in einer Reihe von Kühlfallen kondensiert werden. Dieses Verfahren erfordert insbesondere bei kleinen Substanzmengen spezielle Apparaturen. Die Anwendung

[1] *E. C. Jorgensen, J. A. Bassham, M. Calvin* und *B. M. Tolbert*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2418 (1952).

[2] *M. Kushner* und *S. Weinhouse*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3558 (1949).

[3] *R. F. Nystrom, Y. H. Loo, K. M. Mann* und *J. R. Allen*, Nucleonics **7**, 61 (1950).

[4] *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, Bd. IV/2, S. 548. Stuttgart: G. Thieme. 1955.

[5] *R. Ostwald*, J. Biol. Chem. **173**, 207 (1948).

von Salzsäuregas in einem abgeschlossenen System[6] sowie die Reduktion von Silberacetat mit Wasserstoff[6] ist in apparativer Hinsicht kaum einfacher. Ferner wurde vorgeschlagen[7], nach einer Wasserdampfdestillation der mit Schwefelsäure versetzten Natriumacetatlösung das Destillat mit Äther zu extrahieren. Es zeigte sich jedoch, daß eine quantitative Trennung des Äthers von der geringen Menge Essigsäure durch fraktionierte Destillation praktisch unmöglich ist. Daran scheiterten auch die Versuche mit Kationenaustauschern, da hierbei ebenfalls wäßrige Lösungen extrahiert werden müssen. Nach einem ohne experimentelle Angaben veröffentlichten Hinweis von *Ropp*[8] kann man aus Kaliumacetat mittels Phosphorsäure die Essigsäure in Freiheit setzen und im Hochvakuum fast quantitativ abdestillieren. Bei Nacharbeitung dieses Vorschlages zeigte es sich, daß bei Verwendung von 85%-iger Phosphorsäure bei einer Temperatur von 100° das Destillat bis zu 60% Wasser enthält. Erst mit einer „100%-igen Phosphorsäure" (siehe exper. Teil) und Einhalten einer optimalen Temperatur konnte die Bildung von Wasser auf ein tragbares Maß reduziert werden. Diese Reaktion ist in einer einfachen „*vacuum line*" (Abb. 1) durchführbar und stellt somit die bequemste Methode zur Darstellung hochprozentiger markierter Essigsäure aus Natriumacetat dar. Die infolge Anhydrisierung der Phosphorsäure gebildete geringe Menge an Wasser kann im Destillat durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid entfernt werden. Wohl tritt hierbei eine Verdünnung der aktiven Substanz ein, doch kann dies durch entsprechende Variation des Ansatzes kompensiert werden.

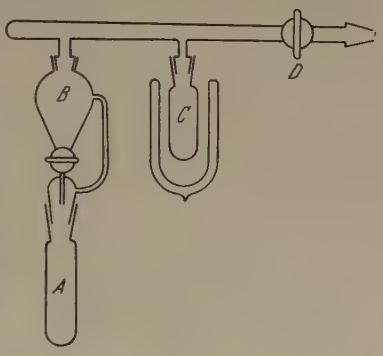


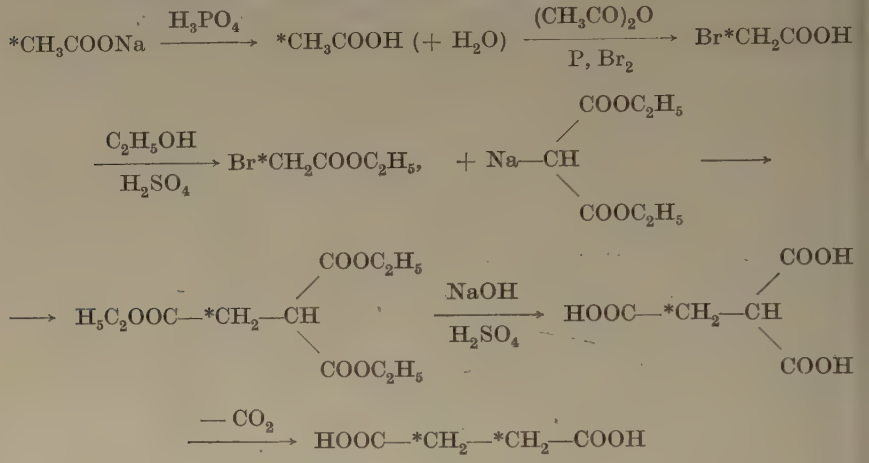
Abb. 1.

Die nächste Stufe der Synthese von *Jorgensen*[1], die Chlorierung der Essigsäure zur 2-^{14}C-Monochloressigsäure nach *Ostwald*[5], erfordert einen der eingesetzten Substanzmenge speziell angepaßten Tieftemperaturkühler. Es wurde daher die leichter zugängliche 2-^{14}C-Monobromessigsäure hergestellt, die nach Veresterung mit Äthanol sich ebenfalls glatt mit Natriummalonester kondensieren läßt.

Bei den folgenden Stufen wurde analog der Vorschrift von *Jorgensen*[1] verfahren, wobei lediglich an Stelle der Chlorverbindungen die entsprechenden Bromverbindungen herangezogen wurden; eine nähere Beschreibung erübrigt sich daher.

[6] *M. Calvin*, Isotopic Carbon, S. 195. New York: J. Wiley and Sons Inc. 1949.
[7] *L. B. Spector*, Atomic Energy Commission, MDDC 532.
[8] *G. A. Ropp*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4459 (1950).

Abschließend sei die vollständige, in einfachen Apparaturen durchführbare Synthese formelmäßig wiedergegeben:



Experimenteller Teil.

2-^{14}C-Essigsäure.

1,9 mg 2-^{14}C-Natriumacetat einer Aktivität von 0,1 Millicurie und 1,494 g inaktives Natriumacetat werden in Wasser gelöst und quantitativ in die Phiole *A* (Abb. 1) gespült. Diese Lösung wird unter vermindertem Druck zur Trockene gedampft und das auskristallisierte Natriumacetat bei 100° im Hochvak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Tropftrichter *B* wird mit 10 ccm einer „100%igen Phosphorsäure" beschickt, die man durch Eintragen von 6,9 g Phosphorpentoxyd in 10 ccm einer gut gekühlten handelsüblichen 85%igen Phosphorsäure hergestellt hat. Nach dem Evakuieren der gesamten Apparatur auf 0,001 Torr wird diese bei *D* von der Pumpe abgeschlossen und danach die Phiole *C* mit flüssiger Luft gekühlt.

Nach dem Zufließen der Phosphorsäure zum Natriumacetat erwärmt man dieses Gemisch langsam innerhalb von 40 Min. in einem Glyzerinbad auf 100° und beläßt es weitere 80 Min. bei dieser Temperatur. Hierbei destilliert die Essigsäure in die gekühlte Vorlage. Danach wird die Apparatur mit trockenem Stickstoff gefüllt, die gekühlte Phiole mit der Essigsäure abgenommen und sofort verschlossen. Die Ausbeute beträgt 900 mg (= 82%) Essigsäure mit einem Wassergehalt von ungefähr 8%. Dies wurde in Vorversuchen durch Titration ermittelt.

Entsprechend dieser Ausbeute ist anzunehmen, daß im Phosphorsäuregemisch noch ungefähr 20% der eingesetzten Aktivität enthalten sind, die jedoch in einem 2. Ansatz verwertet werden können. Zu diesem Zweck wird der Kolbeninhalt mit flüssiger Luft gekühlt und erneut mit inaktivem Natriumacetat versetzt. Nach dem Anschließen an die Apparatur kann analog obiger Vorschrift eine weitere Charge markierter Essigsäure erhalten und zu Bernsteinsäure einer allerdings weitaus geringeren Aktivität verarbeitet werden. Diese zweite Synthese, die man unmittelbar nach dem ersten Ansatz in den nicht weiter gereinigten Apparaturen durchführt, gestattet eine Verwertung der in diesen Apparaturen verbliebenen aktiven Substanz.

2-^{14}C-Monobromessigsäure.

900 mg 2-^{14}C-Essigsäure werden zur Entfernung des Wassers mit 0,73 ccm Essigsäureanhydrid 30 Min. in einem Glyzerinbad von 130° unter Rückfluß an einem *Dimroth*-Kühler zum Sieden erhitzt. Danach wird gekühlt, 6 mg roter Phosphor zugefügt und erneut an den Kühler angeschlossen. Nach dem Erhitzen des Bades auf 100° läßt man in Abständen von je 20 Min. 3mal je 0,6 ccm trockenes Brom durch den Kühler zufließen. Nach der letzten Bromzugabe wird das Bad langsam auf 130° erwärmt und weiter 1 Std. bei dieser Temperatur belassen. Zur Entfernung des überschüssigen Broms und des gebildeten Bromwasserstoffs wird in die offene, in einem Bad auf 50° erwärmte Phiole 20 Min. lang trockenes CO_2 eingeleitet. Die Bromessigsäure erstarrt hierbei zu einer hellroten Masse. Nach mehrstündigem Trocknen der Phiole samt Inhalt im Vak. (10 Torr) über Silicagel beträgt die Ausbeute an fast farbloser, kristalliner 2-^{14}C-Monobromessigsäure 3,984 g (= praktisch 100%).

2-^{14}C-Monobromessigsäure-äthylester.

3,984 g 2-^{14}C-Monobromessigsäure werden in 30 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die Phiole wird nun an einen Extraktionsapparat nach *Soxhlet* angeschlossen, dessen Hülse mit wasserfreiem Calciumsulfat *(Drierite)* gefüllt ist. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung in einen Tropftrichter entleert, der bei der nächsten Stufe Verwendung findet. Der Extraktionsapparat wird 2mal mit je 20 ccm Äthanol ausgespült, indem dieses jeweils kurze Zeit unter Rückfluß zum Sieden erhitzt wird. Die vereinigten Lösungen werden ohne Isolierung des markierten Bromessigesters für die nächste Stufe eingesetzt; die Ausbeute ist fast quantitativ.

2,3-^{14}C-Bernsteinsäure.

Aus 1,72 g Na in 30 ccm absol. Äthanol, 11,4 ccm Malonsäurediäthylester und der äthanol. Lösung des 2-^{14}C-Monobromessigsäure-äthylesters der vorstehenden Stufe werden analog *Jorgensen*[1] nach mehrmaligem Eingengen der wäßr. Lösung insgesamt 2,080 g (= 62%, ber. auf Monobromessigsäure) erhalten. Die Messung der spezifischen Aktivität ergab 33400 Zerfälle/mg min.

Ich danke Herrn Dozent Dr. *K. Kratzl* für wertvolle Diskussion und der Psychiatrisch-Neurologischen Klinik der Universität Wien, Leitung Herr Prof. Dr. *H. Hoff*, für die finanzielle Unterstützung.

Zur Chemie des 4-Oxy-cumarins.

II. Mitteilung: 4′-Oxy-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarin)-Derivate.

Von

E. Ziegler und **H. Junek.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 29. März 1955.)

Die von *E. Ziegler* und *H. Junek*[1] entdeckte Synthese des 4-Oxy-cumarins und seiner Derivate, die in der Cyclisierung von Malonsäure-diphenylestern mit $AlCl_3$ besteht, wird ausgebaut. Halogensubstituierte Malonsäure-diphenylester reagieren nach diesem Prinzip ebenfalls zu Derivaten des 4-Oxy-cumarins, aber unter gleichzeitiger Bildung von solchen des 4′-Oxy-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarins).

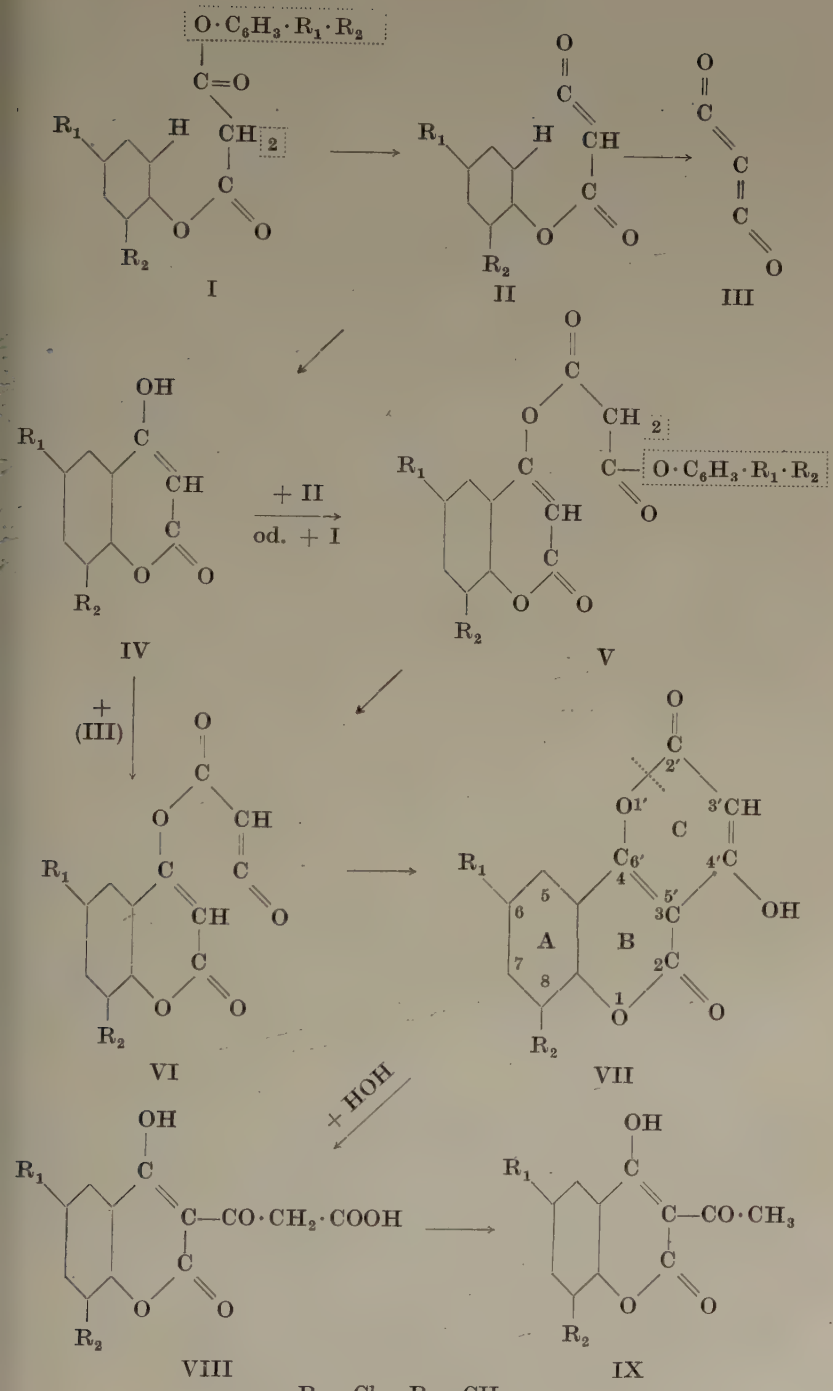
Die in der I. Mitteilung[1] dieser Reihe beschriebene Synthese des 4-Oxy-cumarins und seiner Derivate gelingt recht glatt mittels $AlCl_3$ aus Malonsäure-diphenyl-estern bei Temperaturen um 180°.

Nicht so einfach verlaufen, wie hier gezeigt werden soll, Cyclisierungsreaktionen gleicher Art mit Malonsäure-(halogen-phenol)-diestern. So bildet sich aus Malonsäure-(2-methyl-4-chlorphenol)-diester (I) nur in 40%iger Ausbeute ein Gemisch von Verbindungen, das zu vier Fünftel aus 4-Oxy-6-chlor-8-methyl-cumarin (IV) und der Rest aus 3-Acetyl-4-oxy-6-chlor-8-methyl-cumarin (IX) und 4′-Oxy-6-chlor-8-methyl-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarin)[2] (VII) besteht. Dieser Befund läßt vermuten, daß primär aus I durch intramolekulare Absprengung von Phenol der Ketenester II entsteht. Die Bildung von II kann auch das Ausbleiben der *Fries*schen Verschiebung erklären.

---

[1] Mh. Chem. **86**, 29 (1955).

[2] Herrn Dr. *R. Ostertag*, Beilstein-Institut, Höchst, danken wir für die Aufstellung der Nomenklatur.



$R_1 = Cl, \quad R_2 = CH_3.$

Der Ketenester II erfährt nun durch Protonenwanderung einen Ringschluß zu IV, welcher Vorgang aber durch die Wirkung des m-ständigen Chlors gehemmt ist. Diese Hemmung bewirkt 1. vielleicht einen Zerfall von II zu Kohlensuboxyd III, das eventuell neuerlich eingreift oder sich polymerisiert (Verlust!), und 2. die Umsetzung von überschüssigem Ketenester II mit IV zu dem gemischten Ester V. Letzterer reagiert nun nach dem bereits geschilderten Prinzip über VI zu VII.

Zu gleichen Resultaten führen die Versuche mit den Bis-malonsäureestern des 4-Chlor-, 4-Brom- und 3,4-Dichlor-phenols (siehe exper. Teil). Eine scheinbare Ausnahme bildet der Malonsäure-(2,4-dichlorphenol)-diester, der bei der Behandlung mit $AlCl_3$ nur das entsprechende Pyrono-cumarin liefert. Dies ist jedoch verständlich, da hier der Wasserstoff infolge der zwei m-ständigen Chloratome besonders schwer beweglich ist. Das sich sicherlich primär bildende 6,8-Dichlor-4-oxy-cumarin wird durch den im großen Überschuß vorhandenen Dichlorketenester sofort gebunden und zum Pyrono-cumarin umgebaut.

Charakteristisch für alle Pyrono-cumarine ist ihre Farbreaktion (orange bis rotviolett) in Alkohol oder Dioxan mit wäßriger $FeCl_3$-Lösung, deren Zustandekommen wohl auf die räumliche Lagerung der OH- (Ring C) zur CO-Gruppe (Ring B) zurückzuführen ist.

Den Grundkörper dieser neuen Körperklasse, das 4′-Oxy-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarin) haben wir ebenfalls synthetisiert, darüber soll bald berichtet werden.

Experimenteller Teil.

(Mikroelementaranalysen: *R. Kretz.*)

1. Malonsäure-(2-methyl-4-chlorphenol)-diester und $AlCl_3$.*

Der Malonsäureester wird mit $AlCl_3$ (1 : 2) 15 Min. auf 180° erhitzt, dann die Schmelze zersetzt und wasserdampfdestilliert. Nach Umfällen des Rohproduktes aus NaOH-HCl und Anreiben mit Alkohol wird es aus Nitrobenzol (1 g aus 10 ml) kristallisiert. Die weitere Reinigung erfolgt aus Tetrachloräthan. Nadeln vom Schmp. 280°, Ausbeute etwa 25 bis 30%. Auf Grund der Elementaranalyse liegt das *4-Oxy-6-chlor-8-methyl-cumarin* vor.

$C_{10}H_7O_3Cl$. Ber. C 57,02, H 3,35. Gef. C 57,24, H 3,37.

Das nach Abtrennung des beschriebenen 4-Oxy-cumarin-Derivats enthaltene Nitrobenzolfiltrat wird der H_2O-Dampfdestillation unterworfen und der dabei verbleibende kristalline Niederschlag mit heißem Cyclohexan behandelt. Der darin unlösliche Anteil ist das 4′-Oxy-6-chlor-8-methyl-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarin), das, aus Dioxan-Wasser gereinigt, bei 212 bis 213° schmilzt. Balken, deren alkohol. Lösung mit $FeCl_3$ eine rote Farbreaktion geben.

$C_{13}H_7O_5Cl$. Ber. C 56,03, H 2,53. Gef. C 56,33, H 2,68.

* Die mit einem Sternchen versehenen Ester wurden in den Laboratorien der *J. R. Geigy* A. G. (Basel) synthetisiert.

Aus der heißen Cyclohexanlösung kristallisiert dann allmählich das *3-Acetyl-4-oxy-6-chlor-8-methyl-cumarin* aus. Aus Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 170°.

$C_{12}H_9O_4Cl$. Ber. C 57,04, H 3,74. Gef. C 57,18, H 3,74.

2. Malonsäure-(4-chlorphenol)-diester und $AlCl_3$.*

1 Mol des Esters wird mit der doppeltmolaren Menge $AlCl_3$ 15 Min. auf 180° erhitzt. Nach der üblichen Art der Aufarbeitung unterwirft man das Rohprodukt der H_2O-Dampfdestillation und filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich eine kleine Menge feiner Kristallnadeln ab (wahrscheinlich 3-Acetyl-4-oxy-6-chlor-cumarin). Das Hauptprodukt wird nun durch fraktionierte Kristallisation aus Nitrobenzol (17 ml auf 1 g) in 2 Bestandteile zerlegt. Die 1. Fraktion bis zirka 40° ist das *6-Chlor-4-oxy-cumarin*, das, aus Nitrobenzol oder Tetrachloräthan weitergereinigt, bei 264° schmilzt. Gelbliche Spieße, Ausbeute etwa 50%.

$C_9H_5O_3Cl$. Ber. C 54,98, H 2,56. Gef. C 54,81, H 2,60.

Der 2. Anteil, der aus der erkalteten Nitrobenzollösung nach etwa 12 Stdn. anfällt, stellt das *4'-Oxy-6-chlor-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin)* dar. Aus sehr wenig Nitrobenzol farblose Plättchen vom Schmp. 267°; Ausbeute 6 bis 10%. $FeCl_3$-Reaktion in Dioxan-Alkohol rötlich.

$C_{12}H_5O_5Cl$. Ber. C 54,46, H 1,90, Cl 13,40. Gef. C 54,56, H 2,05, Cl 13,28.

3. Malonsäure-(4-bromphenol)-diester und $AlCl_3$.*

(Bearbeitet mit *J. Wildgrube*.)

Der entsprechende Ester wird mit $AlCl_3$ 15 Min. auf 180° erhitzt, die Schmelze zersetzt und das Rohprodukt der H_2O-Dampfdestillation unterworfen. Aus dem abgetrennten Wasser scheidet sich in geringer Menge das *3-Acetyl-6-brom-4-oxy-cumarin* ab. Aus Eisessig gelbliche Balken vom Schmp. 196 bis 197°.

$C_{11}H_{17}O_4Br$. Ber. C 46,67, H 2,49. Gef. C 46,82, H 2,65.

Das, wie beschrieben, vorgereinigte Rohprodukt (55%ige Ausbeute) wird mit Benzol angerieben und dann aus Nitrobenzol kristallisiert. Die anfallenden Nadeln, die aus Nitrobenzol oder Dioxan weiter gereinigt werden, schmelzen bei 276° und erweisen sich als *6-Brom-4-oxy-cumarin*[3] (90% des Rohproduktes).

$C_9H_5O_3Br$. Ber. C 44,84, H 2,09, Br 33,15. Gef. C 44,98, H 2,25, Br 33,13.

Dieses Präparat ist (allerdings nur als Rohprodukt) bereits von *Ch. F. Huebner* und *K. P. Link*[3] aus Brom-acetylsalicylsäure-methylester aufgebaut worden. Schmp. und Mischschmp. beweist die Identität der Präparate.

Aus dem oben erwähnten nitrobenzol. Filtrat fällt nach Zugabe von Alkohol und Petroläther das *4'-Oxy-6-brom-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin)* in Nadeln an. Aus Dioxan Nadeln, aus Amylacetat Plättchen vom Schmp. 250°.

$C_{12}H_5O_5Br$. Ber. C 46,63, H 1,64. Gef. C 46,76, H 1,76.

---

[3] J. Amer. Chem. Soc. **66**, 656 (1944).

4. Malonsäure-(3,4-dichlorphenol-diester und $AlCl_3$.*

Der Malonester wird mit $AlCl_3$ 15 Min. auf 180°, dann noch 10 Min. auf 190° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird dabei flüssig und nimmt eine rötliche Färbung an. Nach der üblichen Vorreinigung durch H_2O-Dampfdestillation (dabei werden wenige Kristalle gewonnen, die wahrscheinlich das 3-Acetyl-4-oxy-6,7-dichlor-cumarin darstellen) kristallisiert man fraktioniert aus Nitrobenzol (20 ml pro 1 g). Das aus der bis 40° abgekühlten Lösung anfallende Produkt unterwirft man einer weiteren Reinigung durch Kristallisation aus Nitrobenzol oder Tetrachloräthan. Lange farblose Nadeln vom Schmp. 269°; Ausbeute über 50% an *4-Oxy-6,7-dichlor-cumarin.*

$C_9H_4O_3Cl_2$. Ber. C 46,78, H 1,74. Gef. C 46,77, 46,81, H 1,83, 1,88.

Durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid (3 Stdn.) erhält man aus dem soeben beschriebenen Produkt das *4-Acetoxy-6,7-dichlor-cumarin.* Aus verd. Essigsäure bzw. Tetrachlorkohlenstoff Nadeln vom Schmp. 145 bis 147°.

$C_{11}H_6O_4Cl_2$. Ber. C 48,37, H 2,21. Gef. C 48,57, H 2,41.

Aus dem oben verbleibenden Nitrobenzolfiltrat scheidet sich nach längerem Stehen das *4'-Oxy-6,7-dichlor-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin)* in gelblichen Plättchen ab. Aus Nitrobenzol gereinigt, Schmp. 262°; $FeCl_3$-Reaktion in Alkohol-Dioxan rot; Ausbeute etwa 40%, bezogen auf das Gesamtrohprodukt.

$C_{12}H_4O_5Cl_2$. Ber. C 48,18, H 1,35, Cl 23,71. Gef. C 48,27, H 1,42, Cl 23,30.

Die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid (3 Stdn.) führt zum *4'-Acetoxy-6,7-dichlor-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin).* Aus Benzol oder Toluol gelbliche Balken vom Schmp. 240°.

$C_{14}H_6O_6Cl_2$. Ber. C 49,29, H 1,77. Gef. C 49,47, H 1,94.

5. Malonsäure-(2,4-dichlorphenol)-diester und $AlCl_3$.*

16 g des Esters werden mit 10,8 g $AlCl_3$ 20 Min. auf 185° erhitzt. Das nach der H_2O-Dampfdestillation erhaltene Rohprodukt wird 2mal mit Alkohol angerieben und dann aus Eisessig-H_2O bzw. Dioxan umkristallisiert. Stäbchen vom Schmp. 232,5°; Rohausbeute 40%, $FeCl_3$-Reaktion gelbbraun.

$C_{12}H_4O_5Cl_2$. Ber. C 48,18, H 1,35, Cl 23,71.
Gef. C 48,04, 48,37, H 1,65, 1,52, Cl 23,25.

Es liegt demnach das *4'-Oxy-6,8-dichlor-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin)* vor, dessen Acetat bei 200 bis 201° schmilzt. *4'-Acetoxy-6,8-dichlor-(1,2-pyrono-5',6' : 3,4-cumarin)* kristallisiert aus verd. Essigsäure in bräunlichen Nadeln.

$C_{14}H_6O_6Cl_2$. Ber. C 49,39, H 1,77. Gef. C 49,66, H 1,98.

Aus dem erwähnten H_2O-Dampfdestillat scheidet sich *3-Acetyl-4-oxy-6,8-dichlor-cumarin* ab. Aus verd. Essigsäure hellbraune rhombische Plättchen vom Schmp. 194,6°. Ausbeute 0,6 g.

$C_{11}H_6O_4Cl_2$. Ber. C 48,38, H 2,22. Gef. C 48,64, H 2,34.

Für die großzügige Unterstützung, die unserer Arbeit durch die *J. R. Geigy A. G.*, Basel, zuteil wurde, sagen wir Dank.

Über die Synthese von 3-Fluor-4-oxy-phenylessigsäure.

Von

G. Lock.

Aus dem Laboratorium der Arzneimittelfabrik Ebewe in Unterach am Attersee, Oberösterreich.

(Eingelangt am 12. April 1955.)

Es werden zwei neue Synthesen der pharmakologisch interessanten 3-Fluor-4-oxy-phenylessigsäure beschrieben. Die erste besteht in der Umsetzung der 3-Fluor-4-methoxy-phenylglyoxylsäure mit Hydrazin und Kaliumhydroxyd, die zweite in der Umsetzung von 3-Fluor-4-oxy-acetophenon mit Morpholin und Schwefel und folgender Hydrolyse des gebildeten Thiomorpholides.

Die als Thyreostaticum wirksame 3-Fluor-4-oxy-phenylessigsäure ist von *K. Kraft* und *F. Dengel*[1] aus *o-Fluoranisol* über das 4-Chlor- und 4-Cyanmethylderivat erhalten worden. In vorliegender Arbeit wird in o-Fluoranisol eine andere kohlenstoffhaltige Gruppe, die Carbäthoxycarbonylgruppe, mittels Oxalsäureäthylesterchlorids in Gegenwart von Aluminiumchlorid[2] eingeführt; es bildet sich glatt *3-Fluor-4-methoxyphenyl-glyoxylsäure-äthylester* (I), der mit verd. Schwefelsäure oder mit Natronlauge zu *3-Fluor-4-methoxy-phenyl-glyoxylsäure* (II) hydrolysiert werden kann. Die Ketocarbonsäure II spaltet beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Kohlenoxyd ab[3] und geht in die bekannte 3-Fluor-4-methoxy-benzoesäure (III)[4, 5] über, die durch Hydrolyse 3-Fluor-4-oxy-benzoesäure (IV)[5, 6] liefert. Die Ketocarbonsäure II geht ander-

[1] Chem. Ber. **85**, 577 (1952).

[2] *L. Bouveault*, Bull. soc. chim. France (3) **15**, 1017 (1896). — *K. Kindler, W. Metzendorf* und *Dschi-yin-Kwok*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 308 (1943).

[3] *L. Claisen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 631 (1879).

[4] *J. English, J. F. Mead* und *C. Niemann*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 350 (1940).

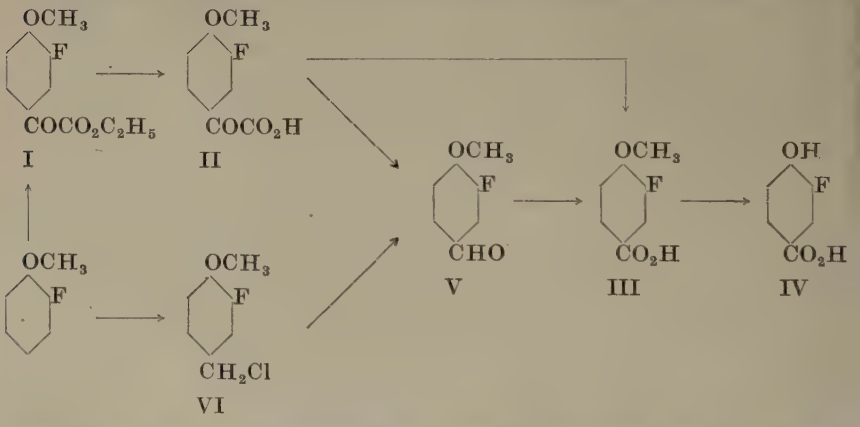
[5] *J. T. Minor* und *C. A. Vanderwerf*, J. Org. Chem. **17**, 1425 (1952).

[6] *L. N. Ferguson, J. C. Reid* und *M. Calvin*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2502 (1946).

seits durch Kochen mit Anilin und folgender Hydrolyse[2] in *3-Fluor-4-methoxy-benzaldehyd* (V)[4, 7] über, der auch aus dem von *K. Kraft*[8] beschriebenen 3-Fluor-4-methoxy-benzylchlorid (VI) durch Umsetzung mit Hexamethylentetramin[9] erhalten werden kann.

Die Chlormethylierung des o-Fluoranisols kann vereinfacht werden, die von *K. Kraft* angegebenen Zusätze von Äther, Zinkchlorid und Natriumchlorid sind unnötig, die optimale Reaktionstemp. liegt nicht bei 25°, man kann ohne Nachteil die Temp. auf 50 bis 70° steigen lassen und erspart das angegebene tagelange Stehenlassen bei Raumtemp. Der Schmp. von 3-Fluor-4-methoxy-benzylchlorid steigt durch Kristallisation von 35° auf 38 bis 39°.

Der Ketocarbonsäureester I wird durch *Clemmensen*-Reduktion[10] und durch die *Huang-Minlon*sche Modifikation der *Wolff-Kishner*-Reaktion[11] in 3-Fluor-4-methoxy-phenylessigsäure umgewandelt, die bereits von *K. Kraft* und *F. Dengel*[1] aus dem entsprechenden Cyanid erhalten worden ist. Diese Carbonsäure kann auch aus 3-Fluor-4-methoxy-benzylmagnesiumchlorid und Kohlendioxyd in geringer Ausbeute her-



gestellt werden, das Hauptprodukt dieser Umsetzung ist *3,3'-Difluor-4,4'-dimethoxy-diphenyläthan.*

Die Hydrolyse der Methoxylgruppe in 3-Fluor-4-methoxy-phenylessigsäure gelingt außer mit Bromwasserstoff-Eisessig[1] auch mit Pyridinhydrochlorid[12] und durch Erhitzen mit gepulv. Kaliumhydroxyd und liefert *3-Fluor-4-oxy-phenylessigsäure.* Diese kann auch aus dem eingangs

[7] *G. Schiemann* und *W. Winkelmüller*, J. prakt. Chem. (2) **135**, 101 (1932).
[8] *K. Kraft*, Chem. Ber. **84**, 150 (1951).
[9] *M. Sommelet*, C. R. acad. sci., Paris **157**, 852, 1443 (1913).
[10] *E. Clemmensen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 60 (1914).
[11] *Huang-Minlon*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2487 (1946); **71**, 3301 (1949).
[12] *V. Prey*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1219 (1941); **75**, 537 (1942).

erwähnten Ester I und der Oxocarbonsäure II durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat und Kaliumhydroxyd unter geeigneten Bedingungen in einem Arbeitsgang erhalten werden, wobei neben der Hydrolyse des Esters Spaltung der Methoxylgruppe und Ersatz der Oxogruppe durch Wasserstoffatome eintritt.

3-Fluor-4-oxy-phenylessigsäure kann auch aus dem kürzlich von *J. T. Minor* und *C. A. Vanderwerf*[5] beschriebenen 3-Fluor-4-oxy-acetophenon durch die Reaktion von *Willgerodt-Kindler*[13] erhalten werden.

Experimenteller Teil.

3-Fluor-4-methoxy-phenyl-glyoxylsäure-äthylester (I).

250 g Aluminiumchlorid wurden in 600 ccm Nitrobenzol unter Kühlung gelöst, mit 250 g Oxalesterchlorid[14] versetzt und unter Rühren bei Raumtemp. allmählich 156 g *o-Fluoranisol*[14, 15] in 150 ccm Nitrobenzol zugegeben. Nach 4stünd. Rühren wurde auf Eis gegossen, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Extrakte mit Sodalösung und mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Ätherrückstand wurde im Vak. destilliert; zuerst ging Nitrobenzol über (Sdp.$_{10}$: 90 bis 110°), dann folgte bei 0,01 mm und 125° der Ketocarbonsäureester I als gelbliche, viskose Flüssigkeit, die beim Ausfrieren erstarrt und bei etwa 20° schmilzt. Ausbeute 235 g (84% d. Th.).

$C_{11}H_{11}O_4F$ (226,2). Ber. C 58,4, H 4,9. Gef. C 58,0, H 5,0.

Semicarbazon: 2,2 g Ester I wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1,3 g Semicarbazidhydrochlorid und 0,8 g Kaliumcarbonat 1 Std. gekocht. Es wurden 1,35 g Semicarbazon vom Schmp. 120° erhalten.

$C_{12}H_{14}O_4N_3F$ (283,25). Ber. N 14,84. Gef. N 15,01.

3-Fluor-4-methoxy-phenyl-glyoxylsäure (II).

a) 5,8 g Ester I wurden mit einem Gemisch von 10 ccm konz. Schwefelsäure, 30 ccm Essigsäure und 15 ccm Wasser 1 Std. am Rückflußkühler gekocht. Nach Fällung mit Wasser wurde in Soda aufgenommen, von harzigen Stoffen abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Nach Umlösen des Rohproduktes aus Benzol wurden 1,8 g farblose Kristalle vom Schmp. 111 bis 112° (36% d. Th.) erhalten.

b) 113 g (0,5 Mol) Ester I wurden in verd. Natronlauge (22 g NaOH und 400 ccm H_2O) 1,5 Stdn. auf dem kochenden Wasserbad unter Rühren erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther wurde die wäßr. Lösung angesäuert, ausgeäthert und abgedampft. Der Rückstand wurde aus einem Benzol-Benzin-Gemisch umkristallisiert: 77 g Ketocarbonsäure II vom Schmp. 112 bis 113° (77% d. Th.). Durch eine weitere Kristallisation aus der 10fachen Menge Benzol konnte der Schmp. auf 114° (korr.) erhöht werden.

$C_9H_7O_4F$ (198,15). Ber. C 54,55, H 3,56. Gef. C 54,70, H 3,69.

---

[13] *C. Willgerodt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2489 (1887). — *K. Kindler*, Ann. Chem. **431**, 193 (1922).

[14] *R. Anschütz*, Ann. Chem. **254**, 18 (1890).

[15] *G. Schiemann* und *Kühne*, Z. physik. Chem., Abt. A **156**, 414 (1931).

3-Fluor-4-methoxy-benzaldehyd (V).

a) Aus der Ketocarbonsäure II: 6 g II wurden mit 3 g Anilin 2 Stdn. auf 150° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit verd. Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung gewaschen, abgedampft und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Das so erhaltene Anil (Schmp. 77°) wurde mit 25%iger Schwefelsäure 30 Min. auf 100° erhitzt und der gebildete Aldehyd durch Ausäthern abgetrennt; gelbliche Kristalle vom Schmp. 31°[4, 7].

b) Aus 3-Fluor-4-methoxy-benzylchlorid (VI)[8]: 63 g o-Fluoranisol wurden mit 100 ccm Formalin (30%ig) versetzt und unter Rühren HCl eingeleitet, wobei Selbsterwärmung eintrat. Nach Sättigung wurde mit Wasser durchgeschüttelt, beim Erkalten erstarrte das ölige Reaktionsprodukt und war für eine Weiterverarbeitung genügend rein. Durch Vakuumdestillation ($Sdp._{10}$: 125°) wurden Kristalle vom Schmp. 35° erhalten (76 g; 87% d. Th.); durch Kristallisation aus Alkohol konnte der Schmp. auf 38 bis 39° erhöht werden.

C_8H_8OFCl (174,5). Ber. Cl 20,31. Gef. Cl 20,45.

17,4 g (0,1 Mol) VI wurden mit einer Lösung von 14 g Hexamethylentetramin in 400 ccm verd. Alkohol (60%ig) am Rückflußkühler gekocht. Nach Verdünnung mit Wasser wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert und die ätherische Lösung eingeengt. Durch Schütteln mit 40%iger Natriumbisulfitlösung wurde eine feste Additionsverbindung erhalten, die abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde. Nach Erhitzen mit Sodalösung konnte durch Ausäthern der Aldehyd abgetrennt werden. Durch Vakuumdestillation bei 11 mm und 129 bis 132° wurde ein zu farblosen Kristallen erstarrendes Destillat vom Schmp. 30° erhalten (9 g; 60% d. Th.). Nach Kristallisation aus Petroläther-Benzol oder aus verd. Alkohol wurde der Schmp. 31° beobachtet.

$C_8H_7O_2F$ (154,14). Ber. C 62,33, H 4,58. Gef. C 62,50, H 4,21.

Oxim: Aus molek. Mengen Aldehyd, Hydroxylaminhydrochlorid und Soda wurde durch Kochen in verd. Alkohol ein Oxim in farblosen Nadeln vom Schmp. 130° erhalten.

$C_8H_8O_2NF$ (169,1). Ber. N 8,28. Gef. N 8,1.

3-Fluor-4-methoxy-benzoesäure (III).

a) Aus der Ketocarbonsäure II: 10 g II wurden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure 10 Min. auf 100° erhitzt, wobei lebhafte Gasentwicklung zu beobachten war. Nach Verdünnung mit Wasser wurde die erhaltene Fällung aus verd. Essigsäure umkristallisiert und zeigte den Schmp. 211 bis 212° (korr.) (Ausbeute 7 g).

b) Aus dem Aldehyd V: 1 g V wurde mit Wasser und überschüssigem Silberoxyd aufgekocht, filtriert, mit Salpetersäure angesäuert und die erhaltenen farblosen Flocken aus verd. Essigsäure umkristallisiert, Schmp. 210 bis 211°.

3-Fluor-4-oxy-benzoesäure (IV).

1 g III wurde in 10 ccm Pyridin gelöst, über die Lösung ein trockener HCl-Strom bis zur Sättigung geleitet und schließlich im Ölbad auf 200° 2 Stdn. erhitzt[12]. Es wurden 0,8 g IV erhalten (Schmp. 161 bis 162°; korr.).

3-Fluor-4-methoxy-benzylcyanid[8].

14 g VI wurden in 30 ccm Isopropanol gelöst, mit einer Lösung von 13 g Kaliumcyanid in 20 ccm Wasser versetzt und unter Rühren auf dem Wasserbad 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand im Vak. destilliert. Ausbeute 11,2 g (85% d. Th.), Schmp. 40°. Durch Kristallisation aus Alkohol konnte der Schmp. auf 48 bis 49° erhöht werden.

3-Fluor-4-methoxy-phenylessigsäure.

a) 10 g 3-Fluor-4-methoxy-benzylcyanid wurden mit 50 ccm Salzsäure (d = 1,18) mehrere Tage stehen gelassen[16], 50 ccm Wasser hinzugegeben und 12 Stdn. auf dem kochenden Wasserbad gerührt. Durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern wurden 10 g 3-Fluor-4-methoxy-phenylessigsäure (Schmp. 115 bis 116°) erhalten.

b) 2,4 g Magnesium und 50 ccm Äther wurden allmählich mit 17,4 g VI versetzt, wobei unter Erwärmung eine Fällung farbloser Flocken erfolgte. Das Reaktionsgemisch wurde auf mit Äther versetztes festes Kohlendioxyd gegossen, mit verd. Natronlauge versetzt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand ergab nach Kristallisation aus Alkohol 11 g farblose Kristalle vom Schmp. 95 bis 96°, die sich als 3,3′-Difluor-4,4′-dimethoxy-diphenyläthan erwiesen.

$C_{14}H_{10}F_2(OCH_3)_2$ (278,3). Ber. CH_3O 22,27. Gef. CH_3O 22,6.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand aus verd. Essigsäure umkristallisiert: 3 g 3-Fluor-4-methoxy-phenylessigsäure (Schmp. 114 bis 115°).

c) 7,5 g I wurden mit 15 g amalgam. Zink und 30 ccm 10%iger Salzsäure 5 Stdn. gekocht, wobei nach 30 Min. 5 ccm konz. Salzsäure hinzugegeben wurden[10]: 1,5 g 3-Fluor-4-methoxy-phenylessigsäure (Schmp. 115°).

d) 3,2 g I wurden mit einem Gemisch von 3 g KOH, 20 ccm Äthylenglykol und 2 ccm Hydrazinhydrat 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, die flüchtigen Anteile durch Erhitzen im Ölbad auf 220° abdestilliert und weitere 2 Stdn. bei 220° gehalten[11]. Durch Lösen in Wasser, Ansäuern und Ausäthern wurden 1,6 g 3-Fluor-4-methoxy-phenylessigsäure (Schmp. 115,5°) erhalten.

3-Fluor-4-oxy-phenylessigsäure.

a) 7,5 g I wurden unter Kühlung in 5 ccm Hydrazinhydrat eingetragen und 30 Min. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 20 g gepulv. Kaliumhydroxyd zugegeben und allmählich auf 180 bis 200° im Ölbad erhitzt[17]. Bei der üblichen Aufarbeitung wurden 1 g Rohsäure (Schmp. 125°) und nach Kristallisation aus der gleichen Menge Wasser unter Zusatz von Norit 0,5 g farblose Kristalle von 3-Fluor-4-oxy-phenylessigsäure (Schmp. 132°) erhalten.

b) 50 g II wurden mit 50 ccm Hydrazinhydrat auf freier Flamme einige Min. erhitzt, abkühlen gelassen, 100 g Kaliumhydroxyd zugegeben und im offenen Kolben 1,5 Stdn. auf 180 bis 200° erhitzt. Wie oben wurden 47 g Rohsäure erhalten, die durch Kristallisation aus 35 ccm Wasser und Waschen mit Eiswasser 30 g 3-Fluor-4-oxy-phenylessigsäure (Schmp. 131°) ergaben.

[16] *W. Wenner*, J. Org. Chem. **15**, 548 (1950).

[17] *G. Lock*, Chemie **58**, 79 (1945); Österr. Chem.-Ztg. **50**, 5 (1949).

Aus der Mutterlauge konnten durch wiederholte Kristallisation aus Wasser unter Zusatz von Norit noch 1,5 g reine Säure erhalten werden (Ausbeute 73,5% d. Th.).

c) 5 g 3-Fluor-4-methoxy-phenylessigsäure wurden mit 22 g Pyridinhydrochlorid unter Feuchtigkeitsabschluß 3 Stdn. auf 200 bis 220° im Ölbad erhitzt, wobei nach der üblichen Aufarbeitung 3,2 g 3-Fluor-4-oxy-phenylessigsäure (Schmp. 132°) erhalten wurden. Man kann auch das Ausgangsprodukt in 5 ccm Pyridin lösen, HCl über die Oberfläche leiten und allmählich wie oben erhitzen. Das dunkelgefärbte Produkt wurde durch Destillation im Hochvak. gereinigt; Ausbeute 3,1 g (Schmp. 132°).

Schließlich konnte die Methoxysäure (1 g) auch durch Erhitzen mit gepulv. KOH im Ölbad auf 180 bis 190° gespalten werden. Ausbeute 0,6 g 3-Fluor-4-oxy-phenylessigsäure (Schmp. 132°).

d) 11,5 g (0,075 Mol) 3-Fluor-4-oxy-acetophenon[5], 10 g Morpholin und 3,5 g Schwefel wurden im Ölbad 3 Stdn. auf 170 bis 190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit starker alkohol. Kalilauge 5 Stdn. gekocht, der Alkohol im Vak. abdestilliert, der Rückstand angesäuert, ausgeäthert und abgedampft, wobei 8 g Rohsäure (Schmp. 117 bis 122°) verblieben, die nach Kristallisation aus Wasser unter Zusatz von Norit 7,3 g farblose Kristalle vom Schmp. 130,5° lieferten, das sind 57% d. Th.

Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation.

XIII. Mitteilung: Über Urone.

Von

G. Zigeuner, R. Pitter und K. Voglar.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 20. April 1955.)

Bei Umsetzung mit 2,4-Dimethylphenol werden Dimethylenurone in Bisoxybenzyluron und Trisoxybenzylcarbamid übergeführt.

In einer umfassenden Arbeit hat *H. Kadowaki*[1] gezeigt, daß sich bei Einwirkung von überschüssigem Formaldehyd auf Harnstoffe im alkalischen Medium und anschließender Behandlung mit Methanol-Salzsäure Methyloluronmethyläther bilden. Wir haben nun das Verhalten einzelner Urone (I, II, III, IX) gegenüber 2,4-Dimethylphenol näher studiert, um so die Grundlagen für den Nachweis von Uronringen in Harnstoffharzen zu erbringen.

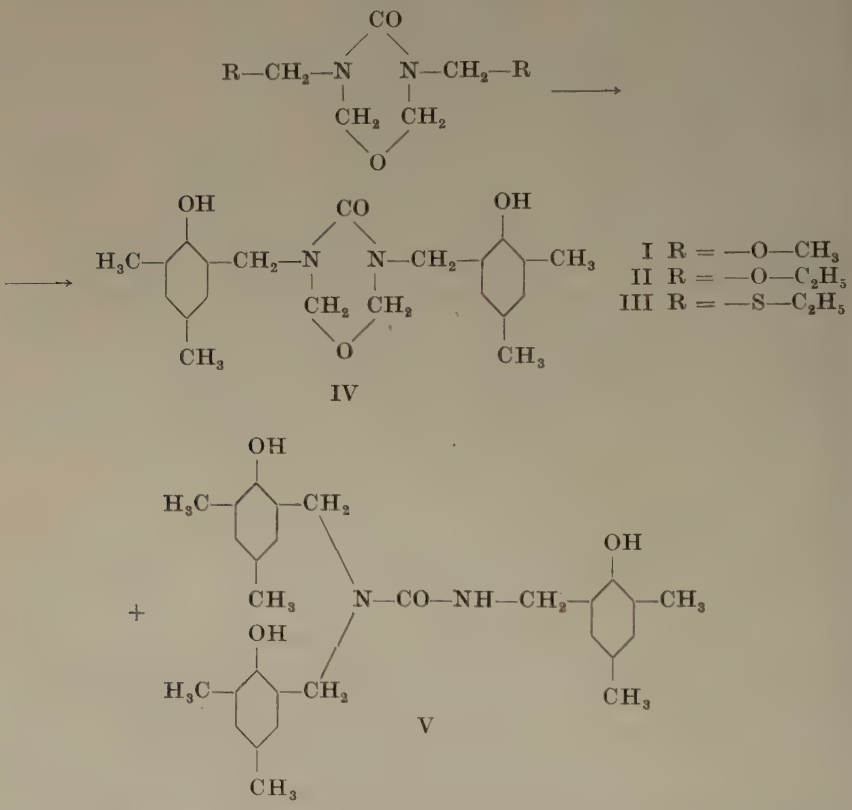
Wie schon kurz[2] mitgeteilt wurde, entstehen bei Einwirkung von 2,4-Xylenol auf den Dimethyloluron-dimethyläther I in ameisensaurer Lösung das N,N′-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-uron IV neben dem N,N,N′-Tris-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid V[3]. Ebenso wie der

[1] *H. Kadowaki*, Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 248 (1936).

[2] *G. Zigeuner* und *K. Voglar*, Mh. Chem. **83**, 1098 (1952).

[3] Das Auftreten von Trisoxybenzylcarbamid V wurde auf das Vorhandensein von Trimethylol-harnstoff-trimethyläther im Endprodukt der Uronsynthese zurückgeführt[2]. Versuche über das Verhalten von tertiären Methylolgruppen in Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten gegenüber Alkoholen und Salzsäure haben ergeben, daß hier entweder mit Stabilisierung unter Uronringbildung oder mit der Abspaltung der tertiären Methylole in Form von Formaldehyd zu rechnen ist: *G. Zigeuner* und *R. Pitter*, X. Mitt. d. R., Mh. Chem. **86**, 57 (1955). Aus diesem Grund findet auch eine Ausbildung von Trimethylol-harnstoff-trimethyläther bei der Uronsynthese nicht statt.

Dimethyloluron-dimethyläther I verhalten sich der Dimethyloluron-diäthyläther II und der Dimethyloluron-diäthylthioäther III.



IV

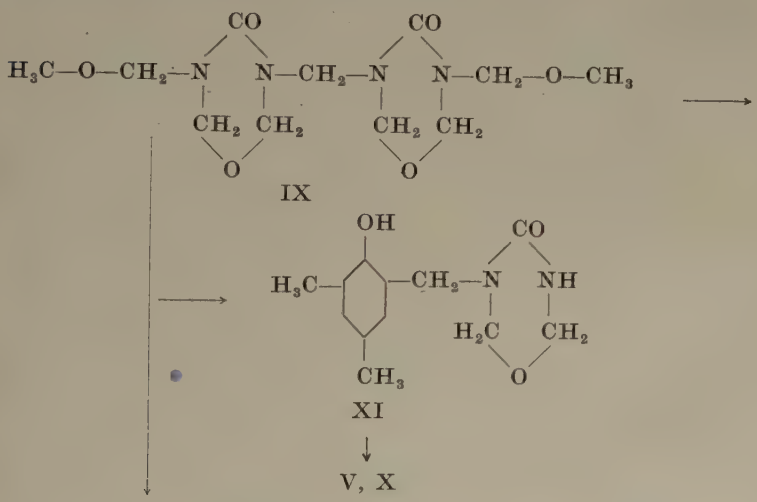
V

Die Einwirkung des Xylenols auf das Uron I wird unseres Erachtens so verlaufen, daß ein Teil des Dimethyloluron-dimethyläthers I mit dem Xylenol unter Ablösung beider Methylolsauerstoffe zum Bisoxybenzyluron IV reagiert; in IV ist der Uronring durch Effekte der beiden Oxybenzylreste (H-Brücken)[4] geschützt und wird so vor einer weiteren Einwirkung des Xylenols und der Säure abgeblockt. Findet der Angriff des Xylenols am Uron I nur einseitig statt, so fehlt die Stabilisierung

[4] Für diese Ansicht spricht, daß bei Einwirkung des p-reaktiven 2,6-Dimethylphenols auf das Uron I das Auftreten des N,N′-Bis-(4-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-urons VI nicht beobachtet werden kann. Hier wird die zweifellos intermediär entstehende Verbindung VI mangels des Schutzes von H-Brücken bereits in der Kälte zu N,N′-Bis-(4-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid VII und 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldiphenylmethan VIII abgebaut, während in der Wärme in ameisensaurer Lösung vollständiger Abbau zu Diphenylmethan VIII stattfindet.

des Uronringes in der entstehenden Zwischenverbindung, wodurch die letztere durch weiteres Dimethylphenol zu Trisoxybenzylcarbamid V aufgespalten wird. Weiters dürfte durch die Einwirkung der Ameisensäure eine primäre Abspaltung von tertiären Methylolen aus dem Uron I und hierauf sekundäre Krackung der CH_2—O—CH_2-Bindungen des Uronringes unter Bildung von Trisoxybenzylcarbamid V erfolgen. Ein Teil des gefundenen Trisoxybenzylcarbamides V könnte durch Spaltung von bereits gebildetem Bisoxybenzyluron IV entstehen.

Auch bei Umsetzung des Dimethylol-methylendiuron-dimethyläthers IX mit 2,4-Xylenol kann das Auftreten von Bisoxybenzyluron IV beobachtet werden; allerdings entsteht IV in geringeren Ausbeuten als bei Reaktion der Urone I und II mit 2,4-Dimethylphenol, während die Bildung von Trisoxybenzylcarbamid V und Bisoxybenzylcarbamid X in den Vordergrund tritt. Das Auftreten des N,N-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamids konnte nicht beobachtet werden.

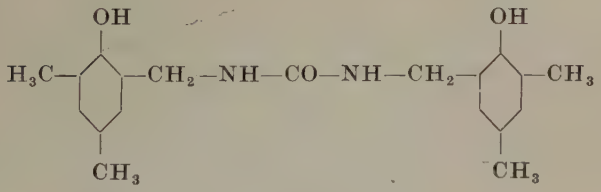


IX

XI

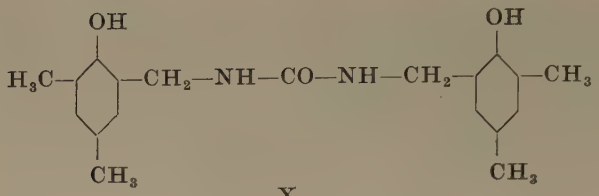
V, X

IV, V



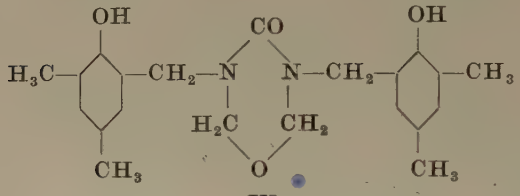
X

Bei Einwirkung des Xylenols auf das Uron IX dürfte primär eine Aufspaltung in Bisoxybenzyluron IV und Monooxybenzyluron XI eintreten, wobei dann der Ring von XI mangels beidseitiger Stabilisierung

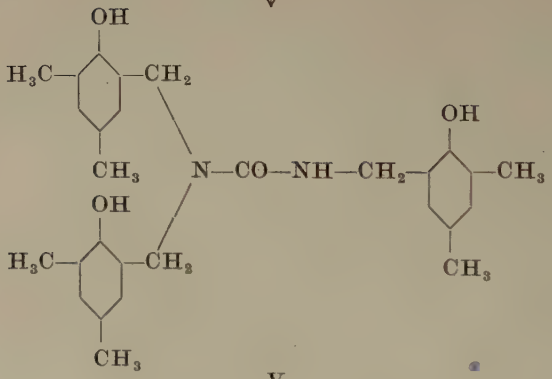


+ XII bzw. VIII

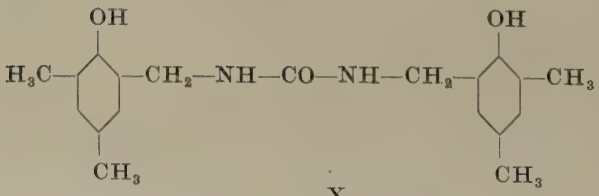
X



IV

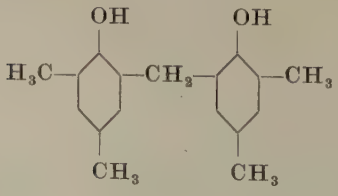


V



+ CH_2O

X

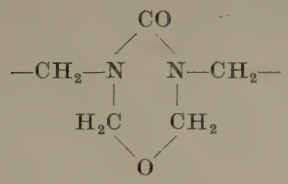


XII

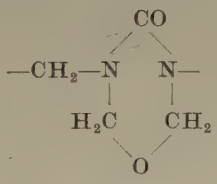
durch H-Brücken unter Bildung von Trisoxybenzylcarbamid V und Bisoxybenzylcarbamid X abgebaut wird. Ein Teil des Methylendiurons IX wird schließlich durch die Einwirkung der Ameisensäure (Abspaltung von tertiären Methylolen) zersetzt werden; die Spaltstücke reagieren zu Trisoxybenzylcarbamid V und Bisoxybenzylcarbamid X.

Die Struktur des Bisoxybenzylurons IV wurde durch Abbau und Synthese sichergestellt. So kann das Bisoxybenzyluron IV durch 2,4-Dimethylphenol in Trisoxybenzylcarbamid V und Diphenylmethan XII gespalten werden, während unter energischeren Bedingungen Krackung zu Bisoxybenzylcarbamid X und Diphenylmethan XII erfolgt. Ebenso wird das Bisoxybenzyluron IV durch 2,6-Dimethylphenol zu Bisoxybenzylcarbamid X und Diphenylmethan VIII abgebaut. Bei Einwirkung von alkohol. Salzsäure auf IV entstehen Bisoxybenzylcarbamid X und Formaldehyd. Umgekehrt kann das Uron IV aus dem Bisoxybenzylcarbamid X und Formaldehyd synthetisiert werden.

Wie unsere Experimente zeigen, dürfte es möglich sein, das Vorhandensein von Dimethylenuronstruktur XIII in Harnstoffharzen mit Hilfe der Xylenolspaltung (Bildung von Bisoxybenzyluron IV) nachzuweisen. Bei Vorliegen von Monomethylenuronstruktur XIV ist (jedenfalls unter



XIII



XIV

den bisher untersuchten Bedingungen) mit quantitativer Aufspaltung des Uronringes zu rechnen.

Experimenteller Teil.

Mikroanalysen: *R. Kretz.*

1. Umsetzung des Dimethyloluron-dimethyläthers I mit 2,4-Xylenol.

2 g Uron I, 8 g 2,4-Xylenol und 20 ccm 80%ige Ameisensäure wurden 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen, wobei sich sehr rasch plattenförmige Kristalle abschieden. Nach Wasserdampfdestillation wurde mit 300 ccm heißem Alkohol aufgenommen und nach Abkühlen vom Bisoxybenzyluron IV (Platten) abfiltriert (2,5 g). Aus dem Filtrat nach IV wurde das Trisoxybenzylcarbamid V (1,5 g) isoliert (Schmp. 174°). Das Bisoxybenzyluron IV wurde aus Dioxan umkristallisiert. Schmp. 256°.

$C_{21}H_{26}N_4O_2$. Ber. C 68,09, H 7,08, N 7,56, Molgew. 370,4.
Gef. C 68,20, H 6,82, N 7,67, Molgew. 378.

Ebenso wie das Uron I verhalten sich die Urone II und III.

2. Dimethyloluron-diäthyläther II.

60 g Harnstoff wurden mit 5 g Bariumhydroxyd in 320 ccm 38%igem Formalin gelöst, 10 Min. am siedenden Wasserbad erhitzt und hierauf im Vak. bei 30 bis 40° eingedunstet. Der Rückstand wurde in einem Gemisch von 1 l Äthanol und 6 ccm konz. HCl aufgenommen, nach 15 Min. mit Bariumhydroxyd neutralisiert, eingedunstet, die anorganischen Salze mit Chloroform entfernt und schließlich der Rückstand mit 500 ccm Äther behandelt, wobei sich der Dimethylolharnstoff-diäthyläther (Schmp. 124°) abschied. Das Filtrat nach dem Dimethylolharnstoff-diäthyläther wurde der Vakuumdestillation unterworfen, wobei das Uron II bei 0,01 mm bei 123° überging.

$C_9H_{18}O_4N_2$. Ber. C 49,52, H 8,31, N 12,38, Molgew. 218,2.
Gef. C 49,91, H 8,55, N 12,55, Molgew. 219.

3. Einwirkung von 2,6-Dimethylphenol auf das Uron I.

a) 2 g Uron I wurden mit 12 g 2,6-Dimethylphenol in 20 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen, wobei der Ansatz nach 30 Min. erstarrte (lange Spieße). Anschließend wurde abgesaugt. Der Rückstand (4,9 g) erwies sich als Diphenylmethan VIII (Schmp. 173°). Aus dem Filtrat von VIII wurden nach Wasserdampfdestillation weitere 2,4 g Diphenylmethan VIII isoliert.

b) 2 g Uron I und 12 g 2,6-Xylenol wurden in 20 ccm Alkohol und 4 ccm konz. HCl $3^1/_2$ Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Der Ansatz wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen und der Rückstand (4,4 g) mit 80%iger Ameisensäure angerieben, wobei das Diphenylmethan VIII zurückblieb (Schmp. 173°). Im Filtrat konnten geringe Mengen Bisoxybenzylcarbamid VII (Schmp. 213°) festgestellt werden.

4. Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf das Methylendiuron IX.

2 g Uron IX wurden mit 10 ccm 2,4-Xylenol und 30 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen, wobei nach üblicher Aufarbeitung Bisoxybenzyluron IV, Trisoxybenzylcarbamid V und Bisoxybenzylcarbamid X (Schmp. 169°) erhalten wurde.

5. Reaktionen des Bisoxybenzylurons IV.

a) *Dibenzoat:* 2 g Uron IV wurden mit 25 ccm Pyridin und 3 ccm Benzoylchlorid 4 Stdn. am Wasserbad erwärmt, mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und das sich abscheidende Öl mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach mehreren Tagen trat Kristallisation ein. Aus Alkohol fiel das Dibenzoat in Platten vom Schmp. 141 bis 142° an.

$C_{33}H_{34}N_6O_2$. Ber. N 4,84. Gef. N 4,89.

b) *Einwirkung von 2,4-Xylenol:* 1 g Bisoxybenzyluron IV wurde in 10 ccm Tetrachloräthan gelöst, mit 10 g 2,4-Xylenol und 10 ccm absol. Ameisensäure versetzt und 3 Stdn. bei 65° stehen gelassen. Hierauf wurde wasserdampfdestilliert und neben unverändertem IV Nadeln von V (Schmp. 174°) und Stäbchen von XII (Schmp. 148°) isoliert.

1,9 g Bisoxybenzyluron IV wurden mit 15 g 2,4-Xylenol und 20 ccm 80%iger Ameisensäure 75 Stdn. bei 50° stehen gelassen. Nach Wasserdampfdestillation konnten durch Anreiben mit Benzol 1,1 g Bisoxybenzylcarbamid X (Schmp. 169°) isoliert werden; aus dem Filtrat nach X wurde XII durch Eindunsten und Anreiben mit Cyclohexan gewonnen (Schmp. 148°).

c) *Einwirkung von 2,6-Dimethylphenol:* 1 g Bisoxybenzyluron IV wurde mit 10 g 2,6-Xylenol in 40 ccm Alkohol und 2,5 ccm konz. HCl 2 Stdn. unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt, wasserdampfdestilliert und der Rückstand mit Ameisensäure angerieben. Es fielen 0,7 g Diphenylmethan VIII vom Schmp. 175° an. Aus dem Filtrat wurden durch Fällen mit Wasser und Umkristallisieren aus Benzol 0,4 g Bisoxybenzylcarbamid X (Schmp. 169°) isoliert.

d) *Einwirkung von alkohol. HCl:* 1 g Uron IV wurde mit 40 ccm Alkohol und 2 ccm konz. HCl 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt, wobei starker Geruch nach Formaldehyd-diäthylacetal auftrat. Nach Fällen mit Wasser und Abdunsten des Alkohols wurden 0,8 g Bisoxybenzylcarbamid X isoliert.

e) *Einwirkung von HBr:* 1 g Bisoxybenzyluron IV wurde in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt und durch diesen Ansatz ein HBr-Strom durchgeleitet. Nach Abdunsten des CCl_4 fiel ein Öl an, aus welchem durch Anreiben mit Petroläther das 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylbromid isoliert wurde. Schmp. 73°.

6. Synthese des Bisoxybenzylurons IV.

1 g Bisoxybenzylcarbamid X wurde mit 10 ccm 35%igem Formalin in 10 ccm 80%iger Ameisensäure 48 Stdn. bei 50° stehen gelassen. Hierauf wurde mit 100 ccm Wasser versetzt und das Reaktionsprodukt in 100 ccm siedendem Alkohol aufgenommen. Nach dem Abkühlen fielen 0,85 g Bisoxybenzyluron IV (75% d. Th.) an. Schmp. 256°.

Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation.

XIV. Mitteilung: Über den N-Methylol-N′-methyl-uron-methyläther.

Von

G. Zigeuner und **R. Pitter.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 20. April 1955.)

Monomethylenurone werden durch 2,4-Xylenol unter Sprengung des Uronringes in Oxybenzylcarbamid und Diphenylmethan überführt.

Wie in der vorigen Mitteilung[1] am Beispiel des Dimethylolmethylendiuron-dimethyläthers gezeigt wurde, werden Verbindungen mit Monomethylen-uron-Struktur durch 2,4-Dimethylphenol in ameisensaurer Lösung unter Sprengung des Uronringes in Oxybenzylcarbamide überführt. Dieser Befund wird durch unsere Beobachtungen über das Verhalten des N-Methylol-N′-methyl-uron-methyläthers I gegenüber 2,4-Xylenol bestätigt.

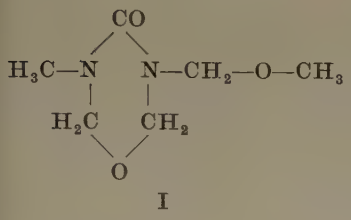
Bei Reaktion des Urons I mit 2,4-Dimethylphenol entstehen das N,N′-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-N-methyl-carbamid III und das 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-diphenylmethan IV. Auch hier dürfte primär ein Oxybenzyluron II entstehen, welches jedoch mangels beidseitiger Stabilisierung durch H-Brücken[2] zu Bisoxybenzylcarbamid III und Diphenylmethan IV abgebaut wird.

Die Konstitution von III wurde durch Synthese sichergestellt[3]. Durch Einwirkung von Methylamin auf das 2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-

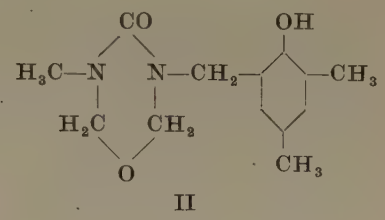
[1] *G. Zigeuner, R. Pitter* und *K. Voglar*, XIII. Mitt. d. R., Mh. Chem. 86, 517 (1955).

[2] Vgl. XIII. Mitt. über die Stabilität des Bisoxybenzylurons.

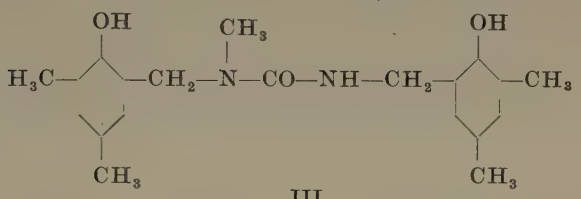
[3] Ursprünglich wurde für III die Konstitution eines N,N-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-N′-methyl-carbamides für wahrscheinlich gehalten. Vgl. Dissertation *K. Voglar*, Univ. Graz (1952).



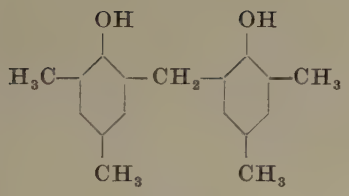
I



II

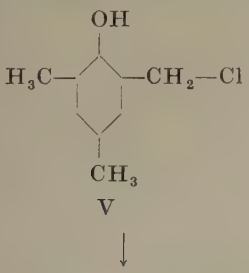


III



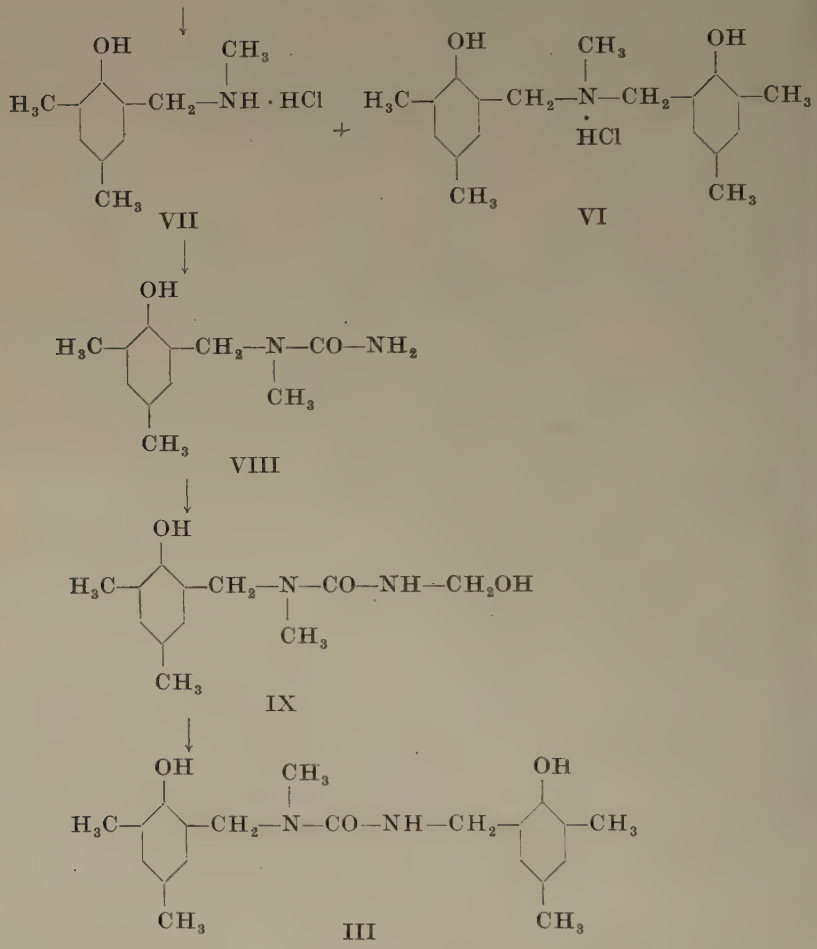
IV

chlorid V konnte neben dem 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-dibenzyl-methyl-amin-hydrochlorid VI das 2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-methyl-amin-hydrochlorid VII erhalten werden, welches mit Carbamid das N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-N-methyl-carbamid VIII[4] ergab. VIII reagierte schließlich mit Formaldehyd (wahrscheinlich über die Methylolverbindung IX) und 2,4-Xylenol zum N,N′-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-N-methyl-carbamid III.



V

[4] Das isomere N-Methyl-N′-2-oxy-3,5-dimethylbenzyl-carbamid entsteht durch Umsetzung des Methylenbismethylharnstoffes mit 2,4-Xylenol; es wurde bereits von *H. v. Euler* und *H. Nyström*, Chem. Zbl. 1942 I, 424, aus dem 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol und Methylharnstoff erhalten, jedoch in seiner Konstitution nicht sichergestellt.



Experimenteller Teil.

Mikroanalysen: *R. Kretz.*

1. Umsetzung des Urons I mit 2,4-Xylenol: N,N′-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-N-methyl-carbamid III und 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-diphenyl-methan IV.

2 g Uron I wurden mit 8 g 2,4-Dimethylphenol und 20 ccm 80%iger Ameisensäure $1^1/_2$ Stdn. bei 50° stehen gelassen, wobei sich III in Platten abschied. Nach Filtrieren und Waschen mit Ameisensäure konnten durch Umkristallisieren aus Alkohol Balken vom Schmp. 174° erhalten werden. Ausbeute 3,7 g.

$C_{20}H_{26}O_3N_2$. Ber. N 8,19, Molgew. 342,4. Gef. N 8,35, Molgew. 344.

Aus dem Filtrat nach III wurde IV vom Schmp. 148° isoliert (1,6 g).

2. Synthese des Bisoxybenzylcarbamids III.

a) 2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-methyl-amin-hydrochlorid VII und 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyl-methyl-amin-hydrochlorid VI: 10 g Oxybenzylchlorid V wurden in 100 ccm absol. Äther gelöst und langsam unter Rühren zu 60 ccm absol. Äther, welcher mit Methylamin gesättigt war, zutropfen gelassen. Hierbei wurde unter Kühlung mit Kältemischung weiter Methylamin eingeleitet. Nach Absaugen von ausgeschiedenem Methylamin-HCl wurde im Vak. eingedunstet, das zurückbleibende Öl mit Äther aufgenommen und durch Einleiten von HCl VI und VII kristallin abgeschieden. Durch Auskochen mit Chloroform wurde VII von VI getrennt. VII wurde durch Umkristallisieren aus Tetrachloräthan in Platten vom Schmp. 204° erhalten (1,1 g).

$C_{10}H_{16}ONCl$. Ber. C 59,55, H 8,00. Gef. C 59,71, H 7,90.

Aus dem Filtrat nach VII wurde VI durch Eindunsten und Umkristallisieren aus Wasser-Salzsäure oder Dioxan isoliert. Ausbeute 4 g, Schmp. 178°. Eisenchloridreaktion: violettrot.

$C_{19}H_{26}O_2NCl$. Ber. C 67,94, H 7,80. Gef. C 67,99, H 7,46.

b) N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-N-methyl-carbamid VIII: 4,5 g VII wurden mit 2,7 g Harnstoff in 16 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; nach dem Abkühlen erstarrt der Ansatz kristallin (Blättchen). 2,1 g von VIII wurden abgesaugt und das Filtrat noch 2 Stdn. weiter gekocht, wobei noch 0,5 g VIII erhalten wurden. Umkristallisation aus Benzol. Schmp. 164°.

$C_{11}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 63,44, H 7,75. Gef. C 63,68, H 7,70.

c) N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-N-methyl-carbamid III: 2 g VIII wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 1,6 ccm 35%igem Formalin 1 Std. bei 50° stehen gelassen, hierauf mit 3,6 g 2,4-Xylenol und 20 ccm 80%iger Ameisensäure versetzt und weitere 2 Stdn. bei 50° kondensiert. Nach Wasserdampfdestillation wurde der krist. Rückstand (3,8 g) mit Alkohol angerieben und aus Alkohol oder Trichloräthylen umkristallisiert. Schmp. 174°. Mischschmp. mit dem unter 1 erhaltenen Produkt III 174°.

$C_{20}H_{26}O_3N_2$. Ber. C 70,15, H 7,65. Gef. C 70,05, H 7,45.

3-N-2-oxy-3,5-dimethylbenzyl-N'-methyl-carbamid.

7,4 g Methylharnstoff wurden in 3,75 ccm 40%igem Formalin gelöst und nach Zusatz von 0,2 g $Ba(OH)_2$ über Nacht stehen gelassen, dann 48 g 2,4-Xylenol und 80 ccm 80%ige Ameisensäure zugegeben und 2 Stdn. bei 50° kondensiert. Hierauf wurde wasserdampfdestilliert (Volumen 1,5 l) und heiß vom öligen Rückstand filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich Nadeln des Oxybenzylcarbamids ab. Der ölige Rückstand wurde mit 50%igem Alkohol ausgekocht, wobei Kristalle von III ungelöst zurückblieben. Ein weiterer Teil von III kristallisiert nach dem Erkalten aus. Er wurde abgetrennt und schließlich durch Abdunsten des Alkohols die Hauptmenge des N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-N'-methyl-carbamids gewonnen. Aus Chlorbenzol, Methylenchlorid oder Trichloräthylen fällt die Substanz in Nadeln vom Schmp. 151° an.

$C_{11}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 63,44, H 7,75, Molgew. 208,25.
Gef. C 63,70, H 7,50, Molgew. 209.

Das N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-N'-methyl-carbamid entsteht auch bei der analog durchgeführten Spaltung des Methylenbismethylharnstoffes neben III.

Die Konfiguration des H_2O_2-Moleküls.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. W. Luft*.

(Eingelangt am 31. März 1955.)

Die Konfiguration des H_2O_2-Moleküls besitzt erhebliches theoretisches Interesse, da es den einfachsten Verbindungstyp mit innerer Rotation darstellt. Durch wellenmechanische Berechnung fanden *Penney* und *Sutherland*[1], daß die der inneren Rotation entgegenwirkende Potentialschwelle ein hohes Cis- und ein niedrigeres Trans-Maximum (V_1 bzw. V_2) aufweist. Weitere theoretische Berechnungen[2, 3] bestätigten die niedrig symmetrische Doppelminimumstruktur der Torsionsschwelle und führten auf etwas niedrigere Werte für die Schwellenmaxima. Strukturanalysen[4, 5] mittels Röntgenstrahlen sowie Untersuchungen des Raman-[6–8] und Ultrarotspektrums[9–12] wurden ebenfalls wiederholt zum Beweis

* 52, Ladybridge Road, Cheadle Hulme, Cheshire, England.

[1] *W. G. Penney* und *G. B. B. M. Sutherland*, J. Chem. Physics **2**, 492 (1934).

[2] *H. J. Lasettre* und *L. B. Dean*, J. Chem. Physics **17**, 317 (1949).

[3] *N. W. Luft*, J. Chem. Physics **21**, 179 (1953); **22**, 1814 (1954).

[4] *C. S. Lu, E. W. Hughes* und *P. A. Giguère*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1507 (1941).

[5] *S. C. Abrahams, R. L. Collin* und *W. N. Lipscomb*, Acta Crystallogr. (London) **4**, 15 (1951).

[6] *S. Venkateswaran*, Nature **127**, 406 (1931); Phil. Mag. **15**, 263 (1933).

[7] *A. Simon* und *F. Fehér*, Z. Elektrochem. **41**, 290 (1935).

[8] *F. Fehér*, Z. Elektrochem. **43**, 663 (1937); Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1778 (1939). — *A. Simon*, Z. Elektrochem. **49**, 413 (1943); Kolloid-Z. **96**, 169 (1941).

[9] *C. R. Bailey* und *S. C. Gordon*, Trans. Faraday Soc. **34**, 1133 (1938).

[10] *P. A. Giguère*, J. Chem. Physics **18**, 88 (1950).

[11] *R. C. Taylor*, J. Chem. Physics **18**, 898 (1950).

[12] *L. R. Zumwalt* und *P. A. Giguère*, J. Chem. Physics **9**, 458 (1941).

der nichtebenen Struktur des H_2O_2 herangezogen (vgl. [13]). Diese Ansicht, sowie die Moleküldaten des H_2O_2 schienen hinreichend gesichert, um die statistische Berechnung seiner thermodynamischen Funktionen[14–17] zu rechtfertigen.

Kürzlich schlossen jedoch *Massey* und *Bianco*[18] aus dem Mikrowellenspektrum des H_2O_2 auf eine symmetrische Schwelle sehr geringer Höhe, $V_1 = V_2 = 113\ \mathrm{cm}^{-1}$ oder 0,32 kcal/Mol. Die Ansicht von *Benedict*[19] und *Luft*[20], daß sich das Mikrowellenspektrum auch durch eine niedriger symmetrische Schwelle mit hohem Cis-Maximum darstellen läßt, wurde zwar von *Massey* und *Hart*[21] durch quantitative wellenmechanische Berechnungen bestätigt, jedoch erscheint eine Entscheidung zwischen den beiden Schwellenformen im Rahmen früherer und neuer Mikrowellendaten allein nicht möglich. Es soll daher eine Klärung dieses Problems durch Heranziehung aller vorhandenen experimentellen und theoretischen Ergebnisse angestrebt werden.

1. Ultrarot- und Ramanspektrum.

Das nichtlineare H_2O_2-Molekül besitzt 6 Schwingungsfreiheitsgrade. Daher sind bei C_2-Symmetrie sowohl im Raman- als auch im Ultrarotspektrum 6 Grundfrequenzen sowie alle Obertöne und Kombinationsfrequenzen erlaubt. Bei Vorliegen von C_{2h}-Symmetrie gilt das Ausschlußprinzip, das heißt das Ramanspektrum enthält nur die totalsymmetrischen (A_g) Streck- und Beugefrequenzen ω_1 (OH), ω_3 (OO) und δ_2 (OH), das Ultrarotspektrum nur die antisymmetrischen Grundfrequenzen ω-(OH, B_u), δ- (OH, B_u) und die Torsionsfrequenz δ_4 (A_u), aber keine ersten Obertöne. Obwohl V_2 sicherlich nicht verschwindet, könnte eine Trans-Schwelle geringer Höhe, wie sie durch die Mikrowellenergebnisse wahrscheinlich gemacht wird, doch dazu führen, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur die Inversionsbewegung des H_2O_2 praktisch ungehindert ist und daher effektiv C_{2h}-Symmetrie vorliegt. Die vorhandenen spektroskopischen Daten scheinen sehr dafür zu sprechen.

So finden *Simon* und *Fehér*[7] im Ramanspektrum des H_2O_2 (und

[13] *G. Herzberg*, Infrared and Raman Spectra. New York, N. Y.: D. van Nostrand Co. Inc. 1945.

[14] *H. Zeise*, Z. Elektrochem. **48**, 693 (1942).

[15] *H. S. Mickley*, M. I. T. Report No. 10 DIC 6151, NOrd-9107 Task C; Sept. 1946 (zitiert in Ref. 16).

[16] *P. A. Giguère*, Canad. J. Res., Sect. B **28**, 485 (1950).

[17] *P. A. Giguère*, *I. D. Liu*, *J. S. Dugdale* und *J. A. Morrison*, Canad. J. Chem. **32**, 117 (1954).

[18] *J. T. Massey* und *D. R. Bianco*, J. Chem. Physics **22**, 442 (1954).

[19] *W. S. Benedict*, vgl. Zitat in Ref. 21.

[20] *N. W. Luft*, vgl. Zitat in Ref. 21.

[21] *J. T. Massey* und *R. W. Hart*, J. H. U. Report, NOrd-7386; Aug. 1954.

D_2O_2) nur die drei Linien, bei 877, 1408 — 35 und 3401 $\pm$ 6 cm^{-1}, die man als A_g-Grundschwingungen für C_{2h}-Form erwarten müßte. Aber auch das Ultrarotspektrum scheint nicht mehr als drei starke Banden aufzuweisen. *Giguère* bestätigte zwar ursprünglich[10], vgl. [22], das Auftreten[9] der OO-Streckfrequenz im Ultrarot, stellt aber neuerdings[23] fest, daß diese Bande im H_2O_2-Dampf nicht vorkommt. Es bleiben somit nur die starken Banden ω_5 (OH) = 3614 und δ_6 (OH) = 1266, die schwache Kombinationsbande $\delta_2 + \delta_6 = 2630$ cm^{-1}, alle vom Typ b (oder b_u), sowie die ebenfalls in letzter Zeit im Bereich 440 bis 660 cm^{-1} beobachteten Frequenzen[10, 11, 22], die der Torsionsschwingung des H_2O_2 zugeschrieben wurden. Nach den letzten Angaben[24] zeigt H_2O_2-Dampf neben einer Bande bei 584 cm^{-1} eine zweite zwischen 440 und 520 cm^{-1} mit engerer Rotationsstruktur. Letztere scheint der sehr schwachen Ultrarotfrequenz bei 472 cm^{-1} zu entsprechen, die *Taylor*[11] in festem H_2O_2 bei — 78° C neben einer mittelstarken Bande bei 660 und einer schwachen bei 792 cm^{-1} beobachtete (möglicherweise auch bei 905 cm^{-1}?; vgl. *Taylor*s Spektrogramm).

2. Energiestufen und Aufspaltung.

Doppelminimumschwellen geben Anlaß zur Aufspaltung vibratorischer Energiestufen, wie das von der Inversionsschwelle des NH_3 her bekannt ist[13]. Eine derartige Aufspaltung wurde für verschiedene Banden des H_2O_2 beobachtet; erwartungsgemäß sollte sie bei der Torsionsschwingung am stärksten in Erscheinung treten, und zwar um so mehr, je geringer V_2 und je größer die Quantenzahl v ist. Durch Messung im Mikrowellenbereich[18, 21] ergab sich die Aufspaltung des Grundzustandes $v = 0$ zu $\Delta_0 = 10{,}9$ cm^{-1}.

Theoretisch wurde das Problem der NH_3-Inversion wiederholt und unter Annahme verschiedener Potentialansätze V behandelt[25–28]. Die Torsionsbewegung in H_2O_2 zeigt jedoch ein davon abweichendes Verhalten, da hier die Energiestufen $E_v > V_1$ einer freien inneren Rotation entsprechen, während im NH_3 bei $E = V_1$ Dissoziation eintritt. Außerdem scheint V_e''/V_1 und daher ω/ω_1 (ω = Frequenz in der Nähe des Minimums, V_e'' = zweite Ableitung von V am Minimum, $\bar{\omega}_1$ = Frequenz, falls nur *ein* Maximum V_1 vorhanden wäre) beim *Manning*-Potential mit zunehmendem V_1/V_2 anzuwachsen, bei der Doppelminimumtorsion aber zu fallen.

[22] *P. A. Giguère* und *O. Bain*, J. Physic. Chem. **56**, 340 (1952).
[23] *P. A. Giguère*, Privatmitteilung, März 1954.
[24] *P. A. Giguère*, Privatmitteilung, Januar 1953.
[25] *D. M. Dennison* und *G. E. Uhlenbeck*, Physic. Rev. **41**, 313 (1932).
[26] *M. F. Manning*, J. Chem. Physics **3**, 136 (1935).
[27] *C. E. Nordman* und *W. N. Lipscomb*, J. Chem. Physics **21**, 2077 (1953).
[28] *Mikio Katayama*, J. Chem. Physics **22**, 1473 (1954).

Eine recht brauchbare Näherung für die Schwelle in H_2O_2 ist[3, 29]

$$V = c_1^2/8\, c_2 + c_2 - c_1 \cos\theta + c_2 \cos 2\,\theta. \qquad (1)$$

Das Minimum bei $\theta_e \sim 70°$ (gerechnet vom Trans-Maximum V_2 bei $\theta = 0$) erfordert dann $V_1/V_2 \sim 4$, doch könnte sich dieses Ergebnis bei Hinzufügen eines dritten *Fourier*-Gliedes in Gl. (1) ändern ($c_3 \leqq 0{,}3$ kcal/Mol[29]), ohne daß θ_e viel von dem vorgenannten Wert abzuweichen braucht. Es gilt auch zu bedenken, daß das experimentell beobachtbare Gleichgewichtsazimut θ_m zwischen den beiden HOO-Ebenen, besonders bei niedrigem V_2 nicht mit θ_e identisch, sondern durch die über alle E_v gemittelten Durchschnittsazimute θ_v gegeben ist[30].

Strenge Lösungen der Wellengleichung zur Potentialfunktion (1) sind nicht bekannt. *Massey* und *Hart*[21] rechnen statt dessen mit dem vereinfachten Potentialansatz:

$$V = \begin{cases} (2/\pi)^2\, V_1\, (\theta \pm \pi/2)^2; & \pi > 2\,\theta > -\pi, \\ (V_2/2)\,(1 + \cos 2\,\theta); & -\pi < 2\,\theta < \pi, \end{cases} \qquad (2)$$

welcher dieselben Schwellenmaxima wie Gl. (1) liefert. Die Krümmung V_e'' in der Nähe des Minimums erscheint jedoch für die niedersten Energiestufen wesentlicher als die genaue Höhe einer erheblichen Cis-Schwelle. Diesem Umstand kann man dadurch Rechnung tragen, daß man, unter Verzicht auf genaue Wiedergabe des Cis-Maximums, V_1 in Gl. (2) durch

$$V_1^* = V_1\,(1 + \eta)/(1 - \eta)\,(\pi - \theta_e)^2 \qquad (3)$$

ersetzt, wobei $\eta = c_1/4\, c_2 = \cos\theta_e$, das heißt $V_1^* \sim 0{,}5\, V_1$ für übliche Werte von θ_e. Durch Modifikation der Rechenergebnisse von *Massey* und *Hart* liefert dann $\Delta_0 = 10{,}9\ \mathrm{cm}^{-1}$ die in Tabelle 1 angegebene Beziehung zwischen V_1 und V_2. Man hat somit $V_2 \lesssim 1{,}0$ für wahrscheinliche Werte von $V_1 \lesssim 15$ kcal/Mol. Außerdem ist für den genannten Wert von Δ_0 die Cis-Schwelle erheblich größer als das Trans-Maximum, ausgenommen im Bereich $V_1 < 2$ kcal/Mol, wo sich V_1/V_2 mehr und mehr dem Wert 1 der symmetrischen Schwelle ($V_1 = V_2 \sim 330\ \mathrm{cm}^{-1}$ oder 0,9 kcal/Mol) nähert und dann weiter absinkt.

---

[29] *N. W. Luft*, Z. Elektrochem. **59**, 46 (1955).

[30] Aus demselben Grunde ist auch das experimentelle Dipolmoment des HOOH ($\mu = 2{,}13\ D$ in Dioxan, nach *Linton* und *Maass*, vgl.[18]) ein gewogenes Mittel der Dipolmomente aller Quantenzustände $E_v \lesssim RT$ und weicht daher von dem für das Minimum θ_e berechenbaren Wert μ_e etwas ab. Unter Benutzung des üblichen Bindungsmomentes der OH-Bindung ($\mu_{OH} = 1{,}51\ D$, entsprechend $\mu = 1{,}84\ D$ für H_2O) und von $\theta_e \sim 90°$ erhält man zwar für HOOH $\mu \sim 2{,}1\ D$ in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert; da hierbei jedoch die Momente der einsamen Elektronenpaare in den O-Atomen nicht getrennt berücksichtigt wurden, ist das so ermittelte θ_e unsicher.

Tabelle 1. Trans-Schwelle V_2 und Energiestufen E_v des HOOH für die Aufspaltung $\Delta_0 = 10{,}9\ cm^{-1}$ als Funktion der Cis-Schwelle V_1.

V_1 (kcal/Mol) .	0,9	2,5	4	6	8	10	15
V_2 (kcal/Mol) .	0,9	0,55	0,63	0,7	0,75	0,77	0,9
E_{0+} (cm^{-1}) ...	100	105	130	145	160	165	(185)
E_1 (cm^{-1})	300	(340)	—	—	—	(560)	(600)

Die zugehörigen Werte der Komponenten des Grundzustandes E_{0+} und $E_{0-} = E_{0+} + \Delta_0$ können ebenfalls durch Modifikation und Interpolation der Resultate von *Massey* und *Hart*[21] erhalten werden (vgl. Tabelle 1). Obertöne wurden bisher für die unsymmetrische Schwelle noch nicht berechnet: für $V_1 = V_2 \sim 330\ cm^{-1}$ entnimmt man $E_{1+} = 275$, $E_{1-} = 320$, $\Delta_1 = 45\ cm^{-1}$ einer graphischen Darstellung von *Massey* und *Bianco*[18]. Trotz der geringen Zahl der Energiestufen $E_v < V_2$ stimmt die nach der Näherung des harmonischen Oszillators für diese zweifache Schwelle berechnete Torsionsfrequenz $\omega = 210\ cm^{-1}$ doch recht gut mit der Differenz $^1/_2\,(E_{1+} + E_{1-} - E_{0+} - E_{0-}) \sim 190\ cm^{-1}$ überein.

Um jedoch die beobachteten Torsionsfrequenzen, zumindest einschließlich der Ultrarotbande bei $792\ cm^{-1}$, in den Potentialtälern unterbringen zu können, muß man fordern, daß $V_1 > 2{,}5$ und daher $V_2 > 0{,}5$ kcal/Mol ist. Für diese untere Grenze schätzt man dann $\omega \sim 240\ cm^{-1}$. Da die theoretischen Energiestufen als Funktionen von V_1 und V_2 nicht genau bekannt und auch die spektroskopischen Ergebnisse nicht restlos gesichert sind, hat man also zunächst zwei Möglichkeiten, die gemessene Ultrarotbande bei etwa $472\ cm^{-1}$ zu erklären und ein plausibles Schema für die anderen Torsionsfrequenzen aufzustellen:

a) Entweder es handelt sich dabei um den zweiten Oberton: $472 = 2_+ - O_-$, und $2_- - O_+ = 584$, $3_- - O_+ \sim 792\ cm^{-1}$. Die Aufspaltung $\Delta_2 \sim 105\ cm^{-1}$ erscheint der Größenordnung nach richtig, da $\Delta_1 \sim 45\ cm^{-1}$ sicher eine untere Grenze darstellt. Die nach dieser Auffassung zu erwartenden Ultrarotfrequenzen $1_+ - O_- \sim 235$ und $1_- - O_+ \sim 295\ cm^{-1}$ wurden zwar noch nicht beobachtet, sind aber auch nicht ohne weiteres auszuschließen, da sie außerhalb des Meßbereiches liegen. Allerdings zeigt 30%ige H_2O_2-Lösung auch nur eine Ramanlinie[6] bei $400\ cm^{-1}$.

b) Oder es stellt die Bande bei $472\ cm^{-1}$ den ersten Oberton $1_+ - O_-$ dar und $1_- - O_+ = 584$, $2_+ - O_- \sim 792\ cm^{-1}$. Die diesen Frequenzen und der Aufspaltung $\Delta_1 \sim 105\ cm^{-1}$ entsprechenden Schwellenwerte sollten etwa $V_2 = 0{,}9$ und $V_1 = 15$ kcal/Mol betragen. Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten sind weitere Daten erforderlich.

3. Entropie.

Kürzlich haben nun *Giguère* und Mitarbeiter[17] durch Messung der spezifischen Wärme bei tiefer Temperatur die Standardentropie des gasförmigen H_2O_2 zu $S_{298,16} = 55{,}76 \pm 0{,}15$ Cl bestimmt. Die statistisch berechneten Anteile für Translation, Rotation und 5 Schwingungsfreiheitsgrade ausschließlich Torsion ergeben insgesamt 53,45 Cl; nach Abzug vom experimentellen Wert verbleibt noch $\Delta S = 2{,}31$ Cl für die innere Rotation des H_2O_2 bei 298,16° K. Diesem Inkrement kann zwar durch die willkürliche Annahme einer durch symmetrische Schwellen gehemmten inneren Rotation Rechnung getragen werden, z. B. mittels der von *Pitzer* und *Gwinn*[31] tabellierten Inkremente durch (vgl. [16, 17]):

1. eine einfache Schwelle (der inneren Symmetriezahl $s_i = 1$) von der Höhe $V_1 = 3{,}3$ kcal/Mol (entsprechend $\bar{\omega}_1 \sim 200\ \mathrm{cm}^{-1}$), oder

2. eine zweifache Schwelle ($s_i = 2$ und $n = 2$ Isomere!) der Höhe $\bar{V}_2 = 3{,}6$ kcal/Mol (entsprechend $\bar{\omega}_2 \sim 430\ \mathrm{cm}^{-1}$).

Doch gibt nach den Ausführungen in 2 nur eine Doppelminimumschwelle die tatsächlichen Verhältnisse richtig wieder. Da für diesen Fall die Inkremente ΔS nicht bekannt sind, muß man sich wiederum mit Näherungen begnügen. Im obigen Beispiel a, wo die beiden Maxima $V_1 \sim 2{,}5$ und $V_2 \sim 0{,}55$ kcal/Mol nicht zu sehr verschieden sind, darf man mit einer zweifachen Schwelle der Durchschnittshöhe $\bar{V}_2 = \sqrt{V_1 V_2} \sim 1{,}2$ kcal/Mol rechnen und erhält $\Delta S = S_f - (S_f - S_{rr}) = 3{,}84 - 0{,}33 = 3{,}51$ Cl. Da dieses Ergebnis viel zu hoch ist, ist also dem Fall b des letzten Abschnittes der Vorzug zu geben. Tatsächlich ergibt der $V_1 \sim 15$ und $V_2 \sim 0{,}9$ entsprechende Mittelwert $\bar{V}_2 \sim 3{,}7$ kcal/Mol eine bessere Anpassung, obwohl hier die Näherung wegen des großen Unterschiedes der beiden Maxima schlechter ist. Doch kann man zur Nachprüfung die für das zweite Beispiel b gefundenen Energiestufen E_v auch direkt in die Zustandssumme einführen, wobei man zweckmäßig $2\,E_v = E_{v+} + E_{v-}$ setzt und $R \cdot \ln 2$ für d,l-Isomerie hinzufügt. Für 1000° K errechnet sich dann ein Torsionsinkrement von etwa $\Delta S = 4{,}1$ Cl, also 0,6 Cl weniger als nach früheren Angaben[17].

Die hier bevorzugten Werte $V_1 \sim 15$, $V_2 \sim 0{,}9$ kcal/Mol und $\delta_4\,(1_- - 0_+) = 584$, $\delta_4\,(1_+ - 0_-) \sim 472\ \mathrm{cm}^{-1}$ können trotz der oben gemachten Vereinfachungen als verbesserte Basis für kommende experimentelle Untersuchungen empfohlen werden[32].

---

[31] Tabelle siehe in: *H. S. Taylor* und *S. Glasstone*, A. Treatise of Physical Chemistry. New York. 1945.

[32] Die hier für HOOH angestellten Überlegungen lassen sich wahrscheinlich in analoger Weise auf H_2NNH_2 übertragen (vgl. Anm. 3).

Zum Schlusse möchte ich den Herren Professoren *P. A. Giguère* (Université Laval, Québec) und *J. T. Massey* (Johns Hopkins University) für anregende Korrespondenz meinen ergebenen Dank aussprechen.

Über das System Wasserstoffsuperoxyd, Jod, Jodion.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel*.

(Eingelangt am 21. Februar 1955.)

Die derzeitige Anschauung über Existenz und Wirkungsweise von Radikalen ermöglicht, Mechanismen, die in alter Form eine recht komplizierte Gestalt annehmen mußten, nun in sehr viel durchsichtigerer und offenbar auch sehr viel angemessenerer Form zu entwickeln. So gewinnt denn auch ein besonders verschlungener Mechanismus, der des Systems Wasserstoffsuperoxyd, Jod, Jodion, außerordentlich an Klarheit, wenn in gewiß plausibler Weise angenommen wird, daß es *Radikal*-Reaktionen sind, die sich zu den Bruttoreaktionen zusammensetzen. Die *Struktur* des Mechanismus, wie ich diese auch heute noch, wie vor mehreren Jahrzehnten[1], als sehr wahrscheinlich halte, bleibt hierbei natürlich unverändert[2, 3].

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

[1] Z. physik. Chem. **96**, 1 (1920); **136**, 161 (1928). Siehe auch Mh. Chem. **82**, 1028 (1951), Anm. 5.

[2] Die in alter Anschreibung in der Tat wenig durchsichtige Form des Mechanismus mag schuld sein, daß dieser in letzter Zeit von zwei Seiten unrichtig übernommen worden ist [*K. I. Morgan*, Quart. Rev. **8**, 123 (1954); *M. C. R. Symons*, J. Chem. Soc. London **1955**, 273]. — In Hinblick auf wiederkehrende unrichtige Schreibweisen (siehe z. B. *K. I. Morgan*, l. c.) sei wiederholt bemerkt, daß bei Ansatz des zeitlichen Fortschrittes einer im Gleichgewicht verlaufenden Reaktion im Differentialquotienten die *analytische* Konzentration der betreffenden Molgattung einzusetzen ist, also im Sinne der geläufigen Schreibweise *runde* Klammerung zu verwenden ist.

[3] Inzwischen von anderen Seiten diskutierte Mechanismen für den in Rede stehenden Reaktionsablauf entbehren, wie es scheint, hinlänglicher Grundlagen: „Unpublished results", auf die *J. Weiss* — 1947 — seine Annahmen stützt [Ann. Rep. Progr. Chem. f. 1947, **44**, 66 (1948)], sind, soweit mir bekannt, bisher — 1955 — unpubliziert geblieben, entziehen sich also jedweder Beurteilung; im übrigen ist die von *J. Weiss* vermutete Reaktion zwischen H_2O_2 und HO_2 aus bekannten Gründen höchst unwahrscheinlich. Die — ablehnende — Diskussion dieser Annahmen seitens *M. C. R. Symons* (l. c.) sei daher lediglich registriert. Die von letzterem in Betracht gezogene Reaktionenfolge, die über Sauerstoffentwicklung aus HJO und JO^- führt, ist sicherlich unzutreffend.

Es liegen in dem genannten System bekanntlich die beiden Bruttoumsetzungen vor:

$$H_2O_2 + J_2 \rightarrow O_2; \quad H_2O_2 + J^- \rightarrow J_2,$$

zu denen sich im Sinne der nun eingeschlagenen Formulierung die folgenden drei Reaktionslinien vereinigen:

k_1; $\quad H_2O_2 + J^- \rightarrow J + OH^- + OH \rightarrow J^+ + 2\,OH^-,$

k_2; $\quad J_2 \rightleftharpoons J^+ + J^- \quad ; k_2'$

k_3; $\quad J^+ + \begin{cases} HO_2^- \rightarrow J + HO_2 \rightarrow J^- + H^+ + O_2 \\ O_2^{2-} \rightarrow J + O_2^- \rightarrow J^- + O_2. \end{cases}$ γ_2;

Mit den Bezeichnungen

$$k_1\,[H_2O_2]\,[J^-] = \varkappa_1,$$

$$k_2\,[J_2] = \varkappa_2; \quad k_2'\,[J^-] = \varkappa_2',$$

$$[H_2O_2]\,\frac{\overline{k_3}\,[H^+] + \overline{\gamma}_3}{[H^+]^2} = \frac{[H_2O_2]}{[H^+]^2} \cdot \varkappa_3 = \varkappa_3$$

wird

$$[J^+]_{stat} = \frac{\varkappa_1 + \varkappa_2}{\varkappa_3 + \varkappa_2'}$$

und daher

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \varkappa_3\,[J^+] = \varkappa_3\,\frac{\varkappa_1 + \varkappa_2}{\varkappa_3 + \varkappa_2'},$$

$$+\frac{d(J_2)}{dt} = \varkappa_2'\,[J^+] - \varkappa_2 = \frac{\varkappa_1\varkappa_2' - \varkappa_2\varkappa_3}{\varkappa_3 + \varkappa_2'}.$$

Unter Zusammenziehung der Produkte der Geschwindigkeitskoeffizienten in die beiden Koeffizienten ϱ_1 und ϱ_2 erhält man für das jeweilige Verhältnis von Sauerstoff- und Jodentwicklung:

$$\frac{d(O_2)}{+\,d(J_2)} = \frac{\varrho_1\,[H_2O_2]\,[J^-] + [J_2]}{\varrho_2\,[H^+]^2\,[J^-]^2 - [J_2]}.$$

Die Bedingung für reine Katalyse, $\frac{d(J_2)}{dt} = 0$, führt zu der Beziehung

$$\varkappa_1\varkappa_2' = \varkappa_2\varkappa_3, \text{ d. i. } \frac{[H^+]^2\,[J^-]^2}{[J_2]} = k_3^*\,[H^+] + \gamma_3^*.^4$$

---

[4] In Hinblick auf die Angaben in Tabelle 1, S. 165, meiner in Anm. 1 an zweiter Stelle zitierten Publikation scheint k_3^* nahe Null zu sein. Die Schwankungen in den Werten der letzten Kolumne daselbst dürften vornehmlich auf die Schwankungen des Betrages der Jod-Jodion-Gleichgewichtskonstanten zurückzuführen sein, die bekanntlich stark substratabhängig ist.

Praktisch reine Wasserstoffsuperoxyd-Jod-Reaktion resultiert, wenn im Reaktionsgetriebe $\varkappa_1$ weitgehend zurücktritt und gleichzeitig $[H^+]$ hinreichend klein ist.

Theoretisch ließen sich aus diesen Beziehungen die beiden Geschwindigkeitskoeffizienten der J_2-Dissoziation[5] berechnen, doch nur eine ganz außerordentlich detaillierte und weitgestreckte Reaktionsverfolgung unter Einsetzung der jeweils genauen Werte der einzuführenden Gleichgewichtskonstanten und Aktivitätskoeffizienten könnte zum Ziele führen.

Über den Mechanismus des Cyanidverfahrens in der Metallurgie des Goldes.

(Kurze Mitteilung.)

Von
E. Abel*.

(Eingelangt am 14. März 1955.)

Gelegentlich einer Zusammenfassung der Autoxydationsprozesse vom Standpunkte ihrer Kinetik stieß ich auf das wohlbekannte, technisch in großem Maßstabe ausgeübte Verfahren der Cyanidlaugerei im Zuge der Metallurgie des Goldes. Dieses Verfahren hat eine jahrhundertalte Geschichte, über die die technischen Handbücher und Enzyklopädien ausführlich berichten[1]. Nur so viel sei an dieser Stelle bemerkt, daß es (1846) *L. Posner*[2] war, der erstmalig erkannt hatte, daß dieses Verfahren der Mitwirkung von Sauerstoff (Luft) bedarf; er formulierte — wie wir heute sagen — die Bruttoreaktion in vollkommen angemessener Weise, gekleidet in Ionenform, wie folgt:

$$O_2 + 4\,Au + 8\,Cy^- + 2\,H_2O \rightarrow 4\,AuCy_2^- + 4\,OH^-. \qquad (I)$$

Naheliegenderweise hat diese Umsetzung alsbald technische, insbesondere metallurgische Kreise in weitem Umfange beschäftigt, aber

[5] Jodhydrolyse führt wohl sicherlich über J^+-Hydrolyse: $J^+ + H_2O \rightarrow \rightarrow HJO + H^+$.

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

[1] Über Einzelheiten des Verfahrens, insbesondere im Hinblick auf dessen heterogenen Charakter, siehe etwa: *Beyers*, J. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa **37**, 37, 148, 524 (1926). — *D. C. McLaren*, Can. Mining J. **63**, 570 (1942). — *P. P. Thompson*, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 41 (1947). — *A. L. Rotinyan* und *B. V. Drozdon*, J. Gen. Chem. **19**, 1843 (1949); Chem. Abstr. **44**, 416 (1950).

[2] J. prakt. Chem. (1) **37**, 441 (1846).

erst ein halbes Jahrhundert später (1896) hat *G. Bodländer*[3] nachgewiesen — einer der ersten, der technische Probleme vom physikalisch-chemischen Standpunkt in richtunggebender Art diskutierte —, daß Reaktion (I) in zwei Teilreaktionen zerfällt:

$$O_2 + 2\,Au + 4\,Cy^- + 2\,H_2O \rightarrow 2\,AuCy_2^- + 2\,OH^- + H_2O_2 \quad (Ia)$$

und

$$H_2O_2 + 2\,Au + 4\,Cy^- \rightarrow 2\,AuCy_2^- + 2\,OH^-, \quad (Ib)$$

indem es ihm in einer auch noch heute sehr interessanten Experimentalarbeit gelang, das zwischenzeitliche Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd sicherzustellen.

Nun ist reichlich ein weiteres Halbjahrhundert verflossen, und nach unseren heutigen Kenntnissen ist es nicht zweifelhaft, daß Reaktionen wie (Ia) und (Ib) selbst wieder einer Aufteilung fähig und bedürftig sind. Eine solche im folgenden zu geben, wie sich diese in ungezwungener Zergliederung darzubieten scheint, ist die Absicht dieser kurzen Notiz.

Der nachstehend dargelegte Mechanismus, der sich in seinen Hauptlinien der vom Verfasser[4] entwickelten Theorie der Autoxydation[5] anschließt, erhält dadurch eine gewisse Stütze, daß er die vieldiskutierte Beobachtung zu deuten vermag, wonach der Effekt der technischen Cyanidlaugerei jeweils ein Optimum[6] hinsichtlich des Gehaltes der Lauge an Cyanid (KCy) aufweist, das bei sehr niedrigem Cyanidgehalt gelegen ist: es ist offenbar die mit steigender Alkaleszenz ansteigende *reduktive* Wirksamkeit des Wasserstoffsuperoxyds, die dem *Oxydations*prozeß bei fortschreitender Reaktion entgegenwirkt; man scheint hierfür bisher recht allgemein wechselnde Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs (Löslichkeit; Viskosität der Lösung)[7] in Laugen wechselnden Cyanidgehalts verantwortlich gemacht zu haben.

Die Gesamtheit der Reaktionslinien, die zu obigen Brutto-Umsetzungen zusammentreten, ergibt sich — in schematischer Formulierung, insbesondere ohne Rücksichtnahme auf Komplexbildung — wie folgt:

[3] Angew. Chem. **19**, 583 (1896).

[4] Mh. Chem. **85**, 722 (1954).

[5] Siehe auch *J. Weiss*, Exper. **9**, 61 (1853), Proc. Roy. Soc. London **A, 222**, 128 (1954).

[6] Unter Umständen ist solches Optimum sehr flach; siehe z. B. *M. Kameda*, Sci. Repts. Research Insts. Tohoku Univ., Ser. A **1**, 223, 435 (1949); Ser. A **2**, 787 (1950); Chem. Abstr. **45**, 4615, 5583 (1951); **46**, 1402 (1952).

[7] Siehe z. B. *F. Ullmann*, Encyklopädie der Technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VI, S. 17. Berlin u. Wien: Urban u. Schwarzenberg. 1930.

$$O_2 + Cy^- \rightarrow \overline{O} \cdot O \cdot Cy \quad [8,9]$$

$$\overline{O} \cdot O \cdot Cy \rightarrow O_2^- + Cy$$

$$O_2^- + \begin{cases} Cy^- \rightarrow Cy + \begin{cases} O_2^{2-} \\ 2\,O^- \end{cases} \\ Cy \rightarrow Cy^- + O_2 \end{cases} \qquad \text{(a)}$$

$$O_2^{2-} + Cy^- \rightarrow Cy + O^- + O^{2-}$$

$$O^- + Cy^- \rightarrow Cy + O^{2-}$$

$$Au + Cy \rightarrow Au^+ + Cy^-.$$

Es ist die Reaktionslinie (a), die nach obiger Zergliederung in reduktiver Wirksamkeit von $O_2^-(HO_2)$ das Auftreten des vorhin erwähnten Nutzeffektoptimums bedingt; solche Rückreduktion wird im Zuge bereits gebildeten Wasserstoffsuperoxyds mit steigender OH^-- (in obigem Schema O^{2-})-Konzentration, also automatisch mit fortschreitender Reaktion begünstigt, gemäß der an HO_2^- geknüpften, hier ins Spiel tretenden Reaktionenfolge[10]:

$$HO_2^- + Au^+ \rightarrow Au + HO_2$$

$$HO_2 + Au^+ \rightarrow Au + H^+ + O_2.$$

Trifft der obige Mechanismus zu, so sind es vier Reaktionen, die um Cyanion konkurrieren:

$$Cy^- \begin{cases} + O_2 \rightarrow \overline{O} \cdot O \cdot Cy \\ + O_2^- \rightarrow \\ + O_2^{2-} \rightarrow \\ + O^- \rightarrow \end{cases} Cy + \begin{cases} O_2^{2-} \\ O^- + O^{2-} \\ O^{2-}. \end{cases}$$

---

[8] Diesem Mechanismus zufolge ist Elektron-Empfang seitens des Sauerstoffs im Wege von Elektron-Sendung seitens eines an der Brutto-Oxydation unbeteiligten Ions (Anions) nicht auf Hydroxylion beschränkt[4]; es scheint daher angemessen, den Doppelweg der Autoxydation, wie ich diesen l. c. dargelegt habe, anstatt als „alkalischen" bzw. „saueren" als „indirekten" bzw. „direkten" zu bezeichnen; ein Beispiel indirekter Autoxydation ist der vorliegende Fall.

[9] Gewisse spurenweise Zusätze scheinen Verzögerungen im Reaktionsablauf hervorzurufen [*C. G. Fink* und *G. L. Putnam*, Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs. 187, Techn. Publ. Nr. 2901 B (1950)]; dies läge im Sinne dieses ersten Schrittes der Autoxydation, der zu negativer Katalyse zu führen vermag [Mh. Chem. 85, 1005 (1954)].

[10] Parallelreaktion zwischen HO_2^- und Cy führt auf indirektem Wege zu gleichem Ergebnis.

Die Brutto-Reaktionslinien (Ia) und (Ib) ergeben sich gemäß nachfolgenden Zusammenfassungen:

$$\begin{gathered}
O_2 + Cy^- \rightarrow \overline{O} \cdot O \cdot Cy \\
\overline{O} \cdot O \cdot Cy \rightarrow O_2^- + Cy \\
O_2^- + Cy^- \rightarrow O_2^{2-} + Cy \\
2\,(Cy + Au \rightarrow Cy^- + Au^+) \\
O_2^{2-} + 2\,H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2\,OH^- \\
4\,Cy^- = 4\,Cy^-
\end{gathered}$$

$$O_2 + 2\,Au + 4\,Cy^- + 2\,H_2O \rightarrow 2\,AuCy_2^- + 2\,OH^- + H_2O_2; \quad \text{(Ia)}$$

$$\begin{gathered}
H_2O_2 + Cy^- \rightarrow Cy + OH^- + OH \\
OH + Cy^- \rightarrow Cy + OH^- \\
2\,(Cy + Au \rightarrow Cy^- + Au^+) \\
4\,Cy^- = 4\,Cy^-
\end{gathered}$$

$$H_2O_2 + 2\,Au + 4\,Cy^- \rightarrow 2\,AuCy_2^- + 2\,OH^-. \quad \text{(Ib)}$$

In gewissem Sinne, in Erwägung, daß die Aufoxydation von Au zu Au^+ offenbar der Komplexbildung des Auroions vorangeht, könnte man sonach das Cyanidverfahren der Goldlaugerei als katalytische Autoxydation von Gold ansprechen, mit Cyanion als Katalysator.

Die Schwingungsspektren von Monochlor- und Monobromcyclohexan.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Wollrab und **A. Maschka.**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 26. März 1955.)

Die Ramanspektren von Monochlorcyclohexan und Monobromcyclohexan waren bisher nur von *Kohlrausch* und *Stockmair*[1] ohne Depolarisationsgrade ermittelt worden; die Ultrarotspektren dieser Verbindungen sind bisher nur sehr unvollständig beschrieben[2].

[1] *K. W. F. Kohlrausch* und *W. Stockmair*, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 382 (1936).

[2] Vgl. etwa *F. S. Mortimer*, *R. B. Blodgett* und *F. Daniels*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 822 (1947). — *L. W. Marrison*, J. Chem. Soc. London **1951**, 1614. — *M. Larnaudie*, C. r. acad. sci., Paris **235**, 154 (1952).

Nachstehend werden die Ergebnisse einer Neuaufnahme der Ramanspektren dieser Verbindungen einschließlich qualitativer Angaben über den Polarisationszustand der stärkeren Linien dieser Spektren mitgeteilt. Ultrarotspektren der genannten Cyclohexylderivate werden gleichfalls angegeben[3].

Tabelle 1. Ramanfrequenzen (cm^{-1}) von Monochlorcyclohexan.

339 (2, p)
438 (0)
519 (0)
563 (1/2, p)
686 (1)
734 (3, p)
789 (1) ?
814 (1, dp)
847 (1, p)
991 (1, p)
1021 (2, dp)
1179 (0)
1217 (1)
1262 (1, p)
1284 (0)
1298 (1/2)
1333 (1, dp)
1383 (1/2, dp)
1443 (2, dp)
2860 (1, dp)
2940 (2, p)

( ) Die eingeklammerten Zahlen sind geschätzte Intensitäten.
p = polarisiert.
dp = depolarisiert.
? = Linie ist unsicher.

Tabelle 2. Ultrarotspektrum von Monochlorcyclohexan.

μ	cm^{-1}	
14,60	685	st.
13,64	733	s. st.
12,69	788	m.
12,40	807	s. schw.
12,23	818	s. st.
11,97	835	s. schw. ?
11,83	845	m.
11,74	852	s. schw. ?
11,64	859	st.
11,52	868	m.
11,25	889	s. st.
10,86	921	schw.
10,30	971	s. st.
10,06	994	s. st.
9,82	1018	m.
9,74	1027	st.
9,37	1067	s. st.
9,07	1102	s. schw. ?
8,92	1121	s. schw. ?
8,81	1135	m.
8,54	1171	schw.
8,23	1216	s. st.
8,09	1237	s. schw. ?
7,92	1263	st.
7,87	1271	s. st.
7,70	1299	schw.
7,47	1339	st.
7,35	1361	m.
6,90	1449	s. st.
3,77	2653	s. schw.
3,49	2865	m.
3,38	2959	m.

s. st. = sehr stark.
st. = stark.
m. = mittelstark.
schw. = schwach.
s. schw. = sehr schwach.
? = Bande ist fraglich.

[3] Die Ultrarotspektren wurden entgegenkommenderweise am I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien aufgenommen (NaCl-Prisma), wofür wir Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* bestens danken.

Tabelle 3. Ramanfrequenzen (cm^{-1}) von Monobromcyclohexan.

228 (0) ?
266 (10, p)
320 (0)
372 (1, p)
404 (1) ?
439 (1)
467 (1)
504 (2, p) b
560 (1) b ?
662 (1)
689 (10, p)
806 (3, dp)
846 (3, p)
882 (1/2)
984 (5, dp)
1023 (3, dp)
1186 (3, p)
1257 (3, p)
1337 (3, p)
1441 (4, dp)
2852 (2, dp)
2930 (1, p) b

Tabelle 4. Ultrarotspektrum von Monobromcyclohexan.

μ	cm^{-1}	
14,56	687	s. st.
12,35	810	s. st.
11,75	851	st.
11,61	861	schw.
11,31	884	s. st.
10,89	918	schw.
10,13	987	s. st.
9,92	1008	m.
9,74	1027	schw.
9,22	1085	m.
8,95	1117	st.
8,38	1193	s. st.
7,97	1254	s. st.
7,49	1335	st.
7,27	1376	s. schw. ?
6,91	1447	s. st.
6,28	1594	s. schw. ?
6,20	1613	s. schw. ?
3,51	2849	m.
3,40	2941	m.

( ) Die eingeklammerten Zahlen sind geschätzte Intensitäten.
p = polarisiert.
dp = depolarisiert.
b = breite Linie.
? = Linie ist unsicher.

s. st. = sehr stark.
st. = stark.
m. = mittelstark.
schw. = schwach.
s. schw. = sehr schwach.
? = Bande ist fraglich.

Monochlorcyclohexan wurde nach den Angaben von *Asmus*[4], Monobromcyclohexan nach den in Organic Syntheses[5] gegebenen Vorschriften dargestellt.

Eine genaue Kenntnis der Schwingungsspektren dieser Verbindungen ist im Hinblick auf die Strukturverhältnisse der Cyclohexylderivate wesentlich; wir glauben daher, daß diese Daten von Interesse sind.

[4] *R. Asmus*, Organische Synthesen, S. 182. 1937.
[5] Org. Synth. **15**, 26.

Über die Reaktion von polymerem Asparaginsäuremethylester mit Aminen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Tompa*.

Courtaulds Limited, Research Laboratory, Maidenhead, Berks, England.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 12. April 1955.)

Es erschien uns interessant, die Reaktion einer Estergruppe in der Seitenkette eines Polypeptides mit verschiedenen Aminen zu verfolgen; wir haben hierfür das Polymere und Kopolymere von Asparaginsäuremethylester gewählt, da sie durch die *Leuchs*-Reaktion verhältnismäßig leicht hergestellt werden können[1].

Die Kinetik der Reaktion von monomerem Ester mit Ammoniak oder Amin ist öfters untersucht worden[2–8]. Hierbei wurde unter anderem gefunden, daß die Reaktion ohne Katalysator kaum merklich fortschreitet; hydroxylhaltige Verbindungen, insbesondere Wasser und Äthylenglykol, sind gute Katalysatoren, die Wirksamkeit von Alkoholen jedoch ist nicht klargestellt. *Day* und Mitarbeiter haben ein kinetisches Schema aufgestellt, das die wichtigsten Züge der Reaktionen erklärt.

Es war nicht leicht, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden: ein solches mußte, da Wasser als Katalysator in Aussicht genommen war, sowohl das Polypeptid als auch eine geringe Menge Wasser auflösen; ferner mußte es gegen Amine neutral sein und den Fortschritt der Reaktion zu messen gestatten. Metakresol wäre geeignet, verfärbt sich aber bei höheren Temperaturen in alkalischer Lösung und wurde daher nur gemischt mit einem gleichen Volumen Toluol verwendet, um vergleichbare Werte für Polyasparaginsäure-

---

* Gegenwärtige Adresse: European Research Associates, S. A., 95, rue Gatti de Gamond, Brüssel.

[1] *W. E. Hanby, S. G. Waley* und *L. Watson*, J. Chem. Soc. London **1950**, 3009.

[2] *G. H. Grant* und *C. N. Hinshelwood*, J. Chem. Soc. London **1933**, 1351.

[3] *P. K. Glasoe, L. D. Scott* und *L. F. Audrieth*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2965 (1941).

[4] *M. Gordon, J. G. Miller* und *A. R. Day*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1946 (1948); **71**, 1245 (1949).

[5] *E. McC. Arnett, J. G. Miller* und *A. R. Day*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5635 (1950); **73**, 5393 (1951).

[6] *T. A. Koch, J. G. Miller* und *A. R. Day*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 953 (1953).

[7] *F. H. Wetzel, J. G. Miller* und *A. R. Day*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1150 (1953).

[8] *M. M. Joullie* und *A. R. Day*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2990 (1954).

methylester und ein Kopolymeres mit Leucin im Verhältnis 1 : 1 zu bekommen. Sonst wurde Toluol mit einem Zusatz von 20 Volumprozenten Isopropylalkohol (Lsgm. I) oder Pyridin (Lsgm. II) verwendet.

Der Fortschritt der Reaktion konnte im Lösungsmittel I durch Titration der Aminkonzentration mit Perchlorsäure in Eisessig gegen Methylviolett[9, 10] und in beiden Medien I und II durch Messung der Viskosität verfolgt werden.

Im letzteren Falle ließ man die Reaktion in langen, dünnen Glasröhren vor sich gehen; die Viskosität wurde mit der Methode der fallenden Kugel bestimmt. Diese Methode war in erster Linie zu Vergleichszwecken nützlich. Die wesentliche Rolle des Wassers wurde bestätigt und es wurde gefunden, daß primäre Amine etwa zehnmal so rasch reagieren als sekundäre, während tertiäre nicht mehr meßbar reagieren. Indem die Lösungsmittel am Ende der Versuche einander angeglichen wurden, wurde in Vergleichsversuchen gefunden, daß die Reaktion im Lösungsmittel II rascher vor sich geht als in I.

Bei hinreichendem Fortschritt der Reaktion bildet sich ein Gel, das jedoch durch Zusatz von Metakresol immer, durch Temperaturerhöhung manchmal zum Verschwinden gebracht werden kann. Da Metakresol ausgezeichnet Wasserstoffbrücken bildet, liegt es nahe anzunehmen, daß das Gel durch die Vernetzung der Polypeptidmoleküle durch Wasserstoffbrücken zustande kommt.

Bei der Reaktion eines Esters mit einem Amin bildet sich die Peptidgruppe CO—NH, die ebenfalls Wasserstoffbrücken bildet. Da die Peptidgruppen der Hauptkette bereits an Wasserstoffbrücken teilnehmen, stehen den in den Seitenketten neugebildeten Peptidgruppen nur ebensolche Gruppen als Partner zur Verfügung; dies führt durch die Aneinanderknüpfung der Moleküle zur Erhöhung der Viskosität und, wenn pro Molekül mindestens eine effektive Bindung vorliegt, zur Gelbildung. Die Energie der Brücken kann aus sterischen Gründen nicht groß sein und daraus dürfte sich die Temperaturabhängigkeit erklären: ein bei 25° C gerade gebildetes Gel verschwindet bei Erwärmung und bildet sich wieder bei Abkühlung; das Gel ist also thermisch reversibel. Dies weist auf eine Energie der Brücken von einigen kT hin, so daß sich nur ein von der jeweiligen Temperatur abhängiger Bruchteil aller überhaupt möglichen Wasserstoffbrücken ausbilden kann.

In den kinetischen Versuchen wurde der Fortschritt der Reaktion durch Titration von Proben der Reaktionsmischung in bestimmten Zeitintervallen verfolgt. Abb. 1 zeigt als Beispiel den zeitlichen Verlauf der Konzentration an n-Hexylamin einer Lösung, welche 90 g/l des 1 : 1-Kopolymeren mit 1, 4 bzw. 12 g/l Wasser bei 65° C enthielt. Eine Lösung

[9] *R. T. Keen* und *J. S. Fritz*, Analyt. Chemistry **24**, 564 (1952).
[10] *H. N. Wilson*, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 237 (1948).

mit höherem Wassergehalt reagiert anfangs schneller, aber die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert sich rascher und die Aminkonzentration ist am Ende höher als die einer wasserärmeren Lösung. Wir konnten für dieses Überschneiden der Kurven keine zufriedenstellende Erklärung finden. Es wäre denkbar, daß nur ein Teil des Amins in aminolytischer Reaktion Peptidgruppen bildet, während ein anderer zur Neutralisation der hydrolytisch gebildeten Säure verbraucht wird; dieser letztere Anteil würde bei der Titration mit Perchlorsäure mittitriert. Wir haben jedoch mehrere Hinweise gefunden, daß Hydrolyse unter den gegebenen Versuchs-

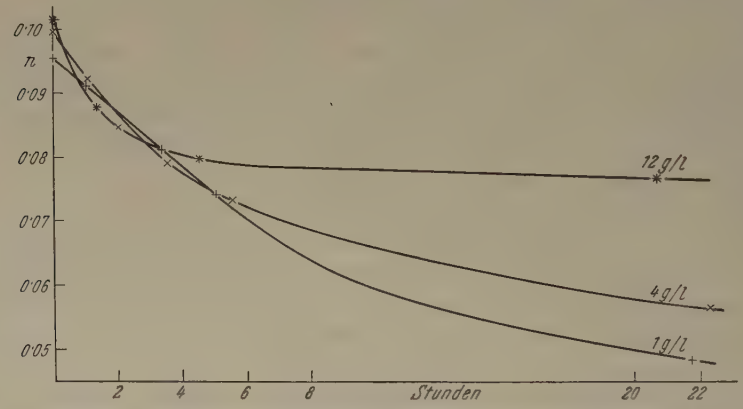


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der n-Hexylamin-Normalität einer 90 g/l-Lösung des 1 : 1-Leucin-Asparaginsäuremethylester-Kopolymeren in einer 80 : 20-Toluol-Isopropylalkohol-Mischung bei 65° C, mit dem angegebenen Wassergehalt.

bedingungen keine nennenswerte Rolle spielt: potentiometrische Titration zeigte keine Spuren hydrolytischer Produkte und die Reaktionsgeschwindigkeit primärer und sekundärer Amine ist sehr verschieden, während tertiäre Amine, wie schon erwähnt, praktisch nicht reagieren. Der Befund von *Day*[6], extrapoliert auf die gegenwärtigen Versuchsbedingungen, weist auch darauf hin, daß Hydrolyse vernachlässigbar ist.

Wir beschränkten daher die Auswertung auf die Anfangsgeschwindigkeiten. Diese sind in mehrerer Hinsicht mit dem von *Day* und Mitarbeitern postulierten Reaktionsschema vereinbar. Der erste Reaktionsschritt ist die Bildung eines Komplexes entsprechend

$$H_2O + RNH_2 = HO\ldots\overset{H}{H^{+}}N^{-}HR;$$

dementsprechend ist die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit vom Wassergehalt linear. Bei verschwindendem Wassergehalt verbleibt ein kleiner Grenzwert, der wahrscheinlich auf eine geringe katalytische Aktivität des Isopropylalkohols zurückzuführen ist. Äthylenglykol ist etwa ebenso wirksam wie Wasser. Die Anfangsgeschwindigkeit hängt

nicht nur von der Konzentration des reagierenden Amins, sondern auch von der totalen Basenkonzentration ab, wie es durch Versuche mit Zusätzen von tertiärem Amin bestätigt wurde. Dies ist im Einklang mit der postulierten Existenz einer ionisierten Form des Komplexes.

Day fand für monomere Ester lineare Abhängigkeit von der Esterkonzentration entsprechend dem Reaktionsschema. Wir fanden, daß die Anfangsgeschwindigkeit stärker als linear von der Polymerkonzentration abhängt, und es besteht auch eine starke Abhängigkeit vom Kopolymerverhältnis. Dies letztere ist wahrscheinlich auf eine abschirmende Wirkung der Leucingruppen zurückzuführen; ein solcher Effekt ist besonders plausibel, wenn das Polypeptidmolekül sich in der *Pauling*schen α-Konfiguration befindet, da die gegenseitige Beweglichkeit der Seitenketten in einem starren Molekül stark beeinträchtigt ist. Dieser Effekt wurde beobachtet sowohl beim Vergleich von Polyasparaginsäuremethylester mit 1 : 1-Kopolymerem von Leucin und Asparaginsäuremethylester als auch beim Vergleich der 1 : 1- und 3 : 1-Kopolymeren. Die starke Konzentrationsabhängigkeit ist ohne Zweifel ein Konfigurationseffekt und deutet auf eine bessere Zugänglichkeit der reagierenden Gruppen bei höherer Konzentration hin. Wenn dem wirklich so ist, so müßte der Effekt bei Reaktionen anderer Polymerer beobachtbar sein; dem Verfasser sind keine diesbezüglichen kinetischen Studien bekannt und weitere diesbezügliche experimentelle Arbeiten wären sehr erwünscht.

Ich bin Herrn Dr. *C. H. Bamford* für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge zu Dank verpflichtet, Frau Dr. *D. M. Yates*, Herrn *W. E. Hanby* und Herrn Dr. *F. J. Weymouth* für die Herstellung der Polypeptide und hilfreiche Diskussionen, schließlich meinen Assistentinnen, Frau *B. M. Waller* und Frl. *J. M. Trethewey*, für ihre Hilfe bei der experimentellen Arbeit.

Über koordinativ ungesättigte Nickelkomplexe der Formazylreihe.

(Kurze Mitteilung.)

Von

Muvaffak Seyhan.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul.

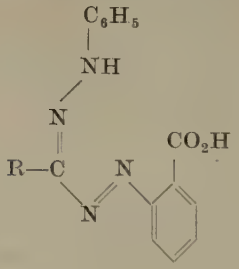
(Eingelangt am 18. April 1955.)

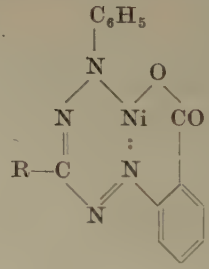
Es wird die Darstellung einiger koordinativ ungesättigter Nickelkomplexe der heterocyclischen Formazylreihe beschrieben.

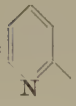
Nickel betätigt in der Regel die Koordinationszahl vier und sechs. Es wurden allerdings in wenigen Fällen einige Nickelkomplexe isoliert,

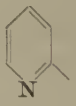
bei denen das Nickel nur mit drei Liganden verknüpft und infolgedessen koordinativ ungesättigt ist. So gelang *P. Pfeiffer* und Mitarb., aus Salicylaldehyd-o-oxy-anil und Nickelacetat einen derartigen Nickelkomplex darzustellen[1]. Auch *R. Wizinger* und *V. Biro*[2] beschrieben unlängst einige koordinativ ungesättigte Nickelkomplexe der Formazylreihe.

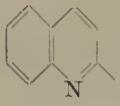
In der vorliegenden kurzen Mitteilung wird nun über vier solche koordinativ ungesättigte Nickelkomplexe der heterocyclischen Formazylreihe berichtet. Als Ausgangsstoffe zu ihrer Darstellung wurden das N-Phenyl-N′-[2-carboxy-phenyl]-C-[pyridyl-(2)]-formazan (I)[3], N-Phenyl-N′-[2-carboxy-phenyl]-C-[chinolyl-(2)]-formazan (II)[4], N-Phenyl-N′-[2-carboxy-phenyl]-C-[chinolyl-(4)]-formazan (III) und N-Phenyl-N′-[2-carboxy-phenyl]-C-[5,6-benzo-chinolyl-(2)]-formazan (IV)[5] herangezogen, die mit Nickelsulfat in alkoholischer Lösung tieffarbige kristalline Komplexe liefern. Nach den Analysenresultaten werden diesen Komplexsalzen die folgenden Formeln V, VI, VII und VIII zugeschrieben:

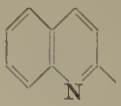


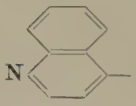


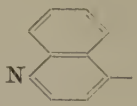
I: R = 

V: R = 

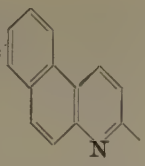
II: R = 

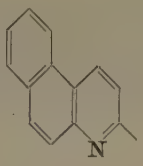
VI: R = 

III: R = 

VII: R = 

[1] J. prakt. Chem. (2) **149**, 254 (1937).
[2] Helv. Chim. Acta **32**, 901 (1949).
[3] *M. Seyhan*, Chem. Ber. **87**, 1125 (1954).
[4] *M. Seyhan*, Chem. Ber. **87**, 399 (1954).
[5] *M. Seyhan*, Chem. Ber. **88**, 214 (1955).

IV: R = 

VIII: R = 

Experimenteller Teil.

N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-C-[pyridyl-(2)]-formazan (I)[3].

Die Darstellung erfolgt durch Kuppelung von diazotierter Anthranilsäure mit Pyridin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon. Dunkelrote Kristalle vom Schmp. 202° (Zers.).

Nickelkomplex (V).

Eine alkohol. Lösung von 70 mg der Verbindung I wird mit einer konz. wäßr. Lösung von je 70 mg Nickelsulfat und Natriumacetat versetzt und einige Min. auf dem Wasserbad gekocht. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen. Schwarzgrüne Kristalle, die bei 350° noch nicht schmolzen.

$C_{19}H_{13}O_2N_5Ni$ (402,1). Ber. N 17,43, Ni 14,59. Gef. N 17,38, Ni 14,46.

N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-C-[chinolyl-(2)]-formazan (II)[4].

Die Darstellung erfolgt durch Kuppelung von diazotierter Anthranilsäure mit Chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon. Dunkelrote Kristalle vom Schmp. 214° (Zers.).

Nickelkomplex (VI).

Die Verbindung wurde analog V aus 50 mg II und je 50 mg Nickelsulfat und Natriumacetat dargestellt. Schwarzgrüne Kristalle, die bei 350° noch nicht schmolzen.

$C_{23}H_{15}O_2N_5Ni$ (452,2). Ber. N 15,50, Ni 12,98. Gef. N 15,47, Ni 13,13.

N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-C-[chinolyl-(4)]-formazan (III).

280 mg Anthranilsäure werden in 1 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit einer konz. Lösung von 170 mg Natriumnitrit bei — 5° diazotiert. Der Diazoniumlösung wird eine Lösung von 390 mg Chinolin-aldehyd-(4)-phenylhydrazon und 400 mg Natriumhydroxyd in 60 ccm Methanol bei 0° zugegeben. Die Formazylverbindung fällt aus. Nach 2 Stdn. wird filtriert. Aus Alkohol umkristallisiert, dunkelrote Kristalle vom Schmp. 240 bis 241° (Zers.); Ausbeute 350 mg.

$C_{23}H_{17}O_2N_5$ (395,5). Ber. C 69,84, H 4,33, N 17,70.
Gef. C 69,94, H 4,42, N 17,54.

Nickelkomplex (VII).

Die Verbindung wurde analog V aus 70 mg III und je 70 mg Nickelsulfat und Natriumacetat dargestellt. Dunkelgrüne Mikrokristalle, die bei 350° noch nicht schmolzen.

$C_{23}H_{15}O_2N_5Ni$ (452,2). Ber. N 15,50, Ni 12,98. Gef. N 15,29, Ni 12,50.

N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-C-[5,6-benzo-chinolyl-(2)]-formazan (IV)[5].

Die Darstellung erfolgt durch Kuppelung von diazotierter Anthranilsäure mit 5,6-Benzo-chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon. Dunkelrote Kristalle vom Schmp. 204 bis 205° (Zers.).

Nickelkomplex (VIII).

Die Verbindung wurde analog V aus 90 mg IV und je 90 mg Nickelsulfat und Natriumacetat dargestellt. Schwarzgrüne Kristalle vom Schmp. 218 bis 219° (Zers.).

$C_{27}H_{17}O_2N_5Ni$ (504,1). Ber. N 13,89. Gef. N 13,93.

Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitteilung XLI[1]: Dipolmomente einiger Tetra- und Hexa(hetero)halocyclohexane der Konfiguration 1e2e4a5a, 1ea4ea und 1ea2e4ea5e.

(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider und **E. Scheppler.**

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem[2].

(Eingelangt am 22. April 1955.)

α-1,2-Dibrom-4,5-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 173° [1e2e(Br)-4a5a(Cl)] hat das Dipolmoment 2,69 D, gemessen in Benzol bei 26°[3]. Für das zum Vergleich herangezogene α-1,2,4,5-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 174° [1e2e4a5a(Cl)] fanden wir unter den gleichen Versuchsbedingungen: 2,45 D. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Resultaten *E. Hetlands*[4], der das Moment der zuletzt genannten Verbindung zu 2,36 D bestimmt hat (in Benzollösung bei 25°). Das Dipolmoment eines von uns aus Chlorierungsprodukten des Bromcyclohexans isolierten 1-Brom-2,4,5-trichlor-cyclohexan-Präparates[1] vom Schmp. 173° ist von Herrn Dr. *J. T. Shimozawa* gemessen worden. Der in Benzollösung bei 25° gefundene Wert 2,66 D[5] spricht ebenfalls für eine 1e2e4a5a-Konfiguration. Wir schreiben dem bei 173° schmelzenden 1-Brom-2,4,5-trichlor-cyclohexan die Konfiguration *1e(Br)2e4a5a(Cl)*

[1] Mitt. XL (mit *W. Triebel*), Chem. Ber. (im Druck).

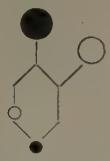
[2] *Anschrift für den Schriftverkehr:* Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

[3] In Mitt. XVIIIa [Mh. Chem. 84, 1241 (1953)] ist versehentlich 1,69 D angegeben worden.

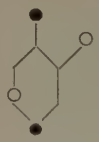
[4] Acta Chem. Scand. **2**, 681 (1948).

[5] Briefliche Mitteilung vom 30. Oktober 1954.

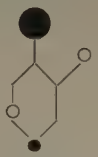
zu, da Brom als größerer Substituent äquatoriale Lage einnehmen wird. Weitere Konfigurationsbeweise in Mitt. XL[1].



α-$C_6H_8Cl_2Br_2$, Schmp. 173°, 1e 2e(Br)4a 5a(Cl) 2,69 D



α-$C_6H_8Cl_4$, Schmp. 174°, 1e 2e 4a 5a(Cl) 2,45 D



$C_6H_8Cl_3Br$, Schmp. 173°, *1e(Br)2e 4a 5a(Cl)* 2,66 D

Für die folgenden Poly(hetero)halocyclohexane der Konfiguration 1e a 4e a und 1e a 2e 4e a 5e fanden wir in Übereinstimmung mit der Theorie das Dipolmoment Null bzw. fast Null: 1-Brom-1,4,4-trichlor-cyclohexan vom Schmp. 118° *[1e(Br)1a 4e a(Cl)]*, 1,1,4,4-Tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 125 bis 126° [1e a 4e a(Cl)][6] sowie 1-Brom-1,2,4,4,5-pentachlor-cyclohexan vom Schmp. 156° *[1e(Br)1a 2e 4e a 5e(Cl)]* und 1,2,4,5-Tetrabrom-1,4-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 200°[7]. In den beiden bei 118 und 156° schmelzenden Cyclohexan-Substitutionsprodukten kann Brom — in Analogie zu den Erfahrungen, die bei den 1,2,4,5-Tetraheterohalocyclohexanen der Konfiguration 1e 2e 4a 5a[8] und den 1,2,3,4,5,6-Hexaheterohalo-cyclohexanen der Konfiguration 1e 2e 3e 4e 5a 6a[14] gemacht worden sind — nur e-gebunden sein. Dafür spricht auch ihre Entstehung bei der Chlorierung von Bromcyclohexan. Für das durch Addition von Brom an 1,4-Dichlor-cyclohexadiën-(1,4) hergestellte 1,2,4,5-Tetrabrom-1,4-dichlor-cyclohexan[7] sind die Konfigurationen *1e 2e 4e 5e(Br)1a 4a(Cl)* und 1a 2e 4a 5e(Br)1e 4e(Cl)[12] in Betracht zu ziehen, von denen auf Grund der Ergebnisse der Zinkstaubbehandlung die zuerst genannte wahrscheinlicher ist:

$C_6H_8Cl_3Br$, Schmp. 118°, *1e(Br)1a 4e a(Cl)* 0,2 D

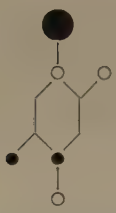
$C_6H_8Cl_4$, Schmp. 125 bis 126°, 1e a 4e a(Cl) 0 D[6]

---

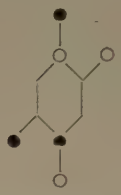
[6] Mitt. XVI, Mh. Chem. **83**, 1281 (1952) und Mitt. XXXI, Mh. Chem. **85**, 453 (1954).

[7] Mitt. V, Z. Naturforsch. **6 b**, 412 (1951).

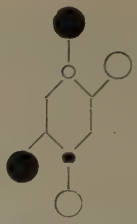
[8] Mitt. XVIII, Mh. Chem. **83**, 1285 (1952) und l. c.[3].



$C_6H_6Cl_5Br$, Schmp. 156°,
1e(Br)1a2e4ea5e(Cl)
0,3 D



α-$C_6H_6Cl_6$, Schmp. 146°,
1ea2e4ea5e(Cl)
0,46 D[13]



$C_6H_6Cl_2Br_4$, Schmp. 200°,
1e2e4e5e(Br)1a4a(Cl)
0,3 D

Über die Herstellung der bisher unbekannten Polyheterohalocyclohexane $C_6H_8Cl_3Br$ vom Schmp. 118 und 173° sowie $C_6H_6Cl_5Br$ vom Schmp. 156° ist in Mitt. XL[1] berichtet worden. Zur Methodik der Dipolmomentmessungen vgl. l. c.[9]. Bezeichnungsweise und graphische Darstellung von Sessel-Konfigurationen sind in Mitt. XXX[10] ausführlich erläutert worden. Vgl. auch Abb. 1, l. c.[12].

[9] *I. Miyagawa, Y. Morino* und *R. Riemschneider*, Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 178 (1954).

[10] Österr. Chem.-Ztg. **55**, 161 (1954). An Stelle von p verwenden wir jetzt ebenfalls den Buchstaben a.

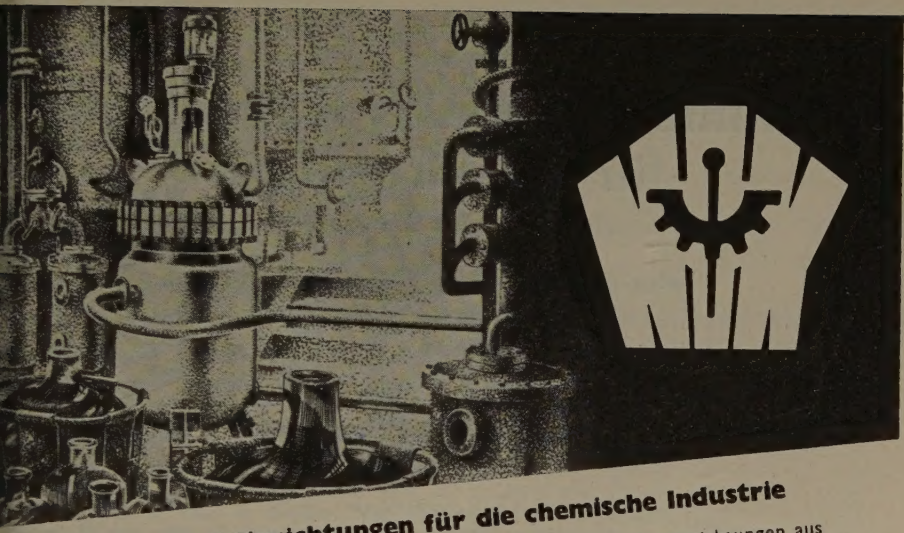
[11] Durch ein Versehen der Druckerei sind in Tabelle 1 der Mitt. XVIIIa, l. c.[3] einige Konfigurationsbezeichnungen verändert worden. Wie in den Korrekturfahnen muß es heißen: III. e.e.p.p, IV. e.p.e.e, V. e.p.e.p und VI. e.p.p.e. Vgl. auch Z. Naturforsch. **8** b, 704 (1953) und Bot. Kag. (Sci. Insect Control) **20**, 31 (1955).

[12] Z. Naturforsch. **10** b, 185 (1955).

[13] *T. Shimozawa, Y. Morino* und *R. Riemschneider*, Bull. Chem. Soc. Japan **28** (1955).

[14] Mitt. XXIX, Z. Naturforsch. **9** b, 751 (1954) und Bot. Kag., l. c.[11], besonders Tabelle 4.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währinger Straße 38. Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.



Apparate und Einrichtungen für die chemische Industrie

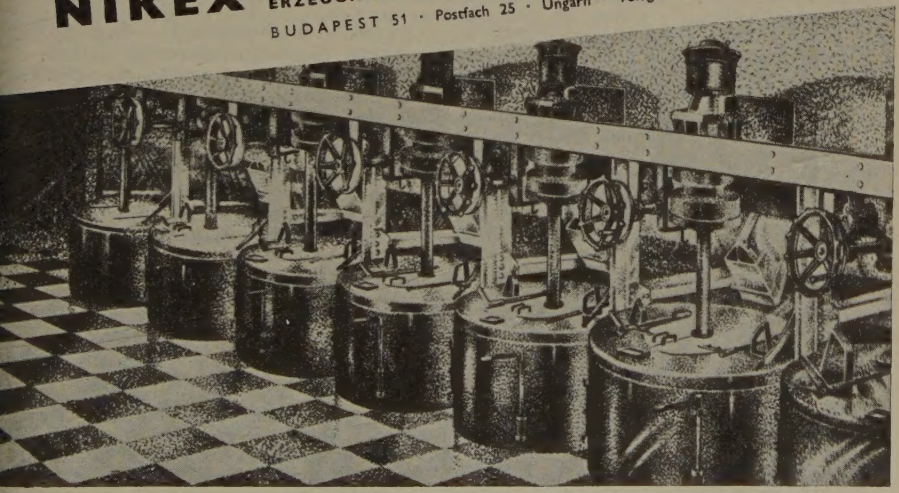
Säurefest emaillierte Autoklave und Destilliereinrichtungen aus Stahl

Zentrifugen in vorzüglicher Ausführung für die verschiedensten Zwecke und Anforderungen

Exportiert von:

NIKEX UNGARISCHES AUSSENHANDELSUNTERNEHMEN FÜR DIE ERZEUGNISSE DER SCHWERINDUSTRIE

BUDAPEST 51 · Postfach 25 · Ungarn · Telegramme: NIKEXPORT



Soeben erschien:

V. Internationales Kolloquium für Spektroskopie

in Gmunden, 30. August bis 3. September 1954

Mikrochimica Acta, Heft 2–3, 1955

Mit 272 Textabbildungen und 4 farbigen Abbildungen auf einer Tafel
544 Seiten. Gr.-8°. 1955

S 528.—, DM 88.—, $ 20.95, sfr. 90.10

Für Abonnenten der „Mikrochimica Acta" und Teilnehmer des Kolloquiums
S 462.—, DM 77.—, $ 18.35, sfr. 78.90

Inhaltsverzeichnis:

Mayer, F. X., Wien. Das V. Internationale Kolloquium für Spektroskopie in Gmunden vom 30. August bis 3. September 1954 und seine wissenschaftlichen Ergebnisse. — **Ricard, R.,** Lyon. Utilisation de l'arc électrique à courant continu pour l'analyse quantitave des silicates. — **Rost, F.,** München. Silikatanalyse im Wechselstrombogen. — **Landergren, St.,** and **W. Muld,** Stockholm. Spectrochemical Analyses of Igneous Rocks, Sediments, and Ores. — **Svejda, H.,** Wien. Ein Beitrag zur Lösungsspektralanalyse. — **Dikhoff, J. A. M.,** und **N. W. H. Addink,** Eindhoven. Ergebnisse von Intensitätsbestimmungen mit der s. p. d.-Skala. — **Kaiser, H.,** und **F. Rosendahl,** Dortmund, Aplerbeck. Neuere systematische Beobachtungen über Abfunkvorgänge. — **Lang, K.,** Wien. Meßbare Lichtschwächung mit dem rotierenden Sektor in der photographischen Spektralphotometrie. — **Holdt, G.,** Stuttgart. Fehlerverringerung bei der quantitativen Spektralanalyse im Bogen durch Gewichtserteilung am Logarithmus des Intensitätsverhältnisses. — **Eichhoff, H.-J.,** und **E. Mainka,** Mainz. Über die Genauigkeit spektrochemischer Additionsverfahren. — **Golling, E.,** Erlangen. Über das halbquantitative Analysenverfahren nach Harvey und seine Durchführung mit einem Spektrographen mittlerer Dispersion. — **Fink, A.,** Linz (Donau). Die Verwendung alkoholischer Lösungen bei der flammenphotometrischen Analyse. — **Straubel, H.,** Jena. Ein neuer Zerstäuber für das Flammenphotometer. — **Gorbach, G.,** Graz. Die Bedeutung der Mikrochemie für die Spektralanalyse. — **Beintema, J.,** und **J. Kroonen,** Amsterdam. Eine allgemeine Methode zur spektrochemischen Analyse von nichtleitenden Stoffen. — **Pfeilsticker, K.,** Stuttgart. Fortschritte in der spektrochemischen Analyse der Nichtmetalle mit dem stromstarken Niederspannungsfunken. — **Schöntag, A.,** München. Die spektrographischen Folgen der Variation des Entladungsgases beim Kohlebogen und Hochspannungsfunken. — **Morello, B.,** Milano. Über die Möglichkeit der Ausrichtung der Schwärzungskurve. — **Hansen, G.,** Oberkochen, Württ. Prüfung der photometrischen Funktion von Spektralphotometern. — **Bückert, H.,** Milano. Über die Verwendung von Zahlenschreibern bei der Schwärzungsmessung von Spektrallinien. — **Plyler, E. K.,** Washington. Infrared Flame Spectra. — **Vodar, B.,** et **J. Romand,** Seine-et-Oise. Progrès récents dans l'étude de l'ultraviolet lointain. — **Monnot, G. A.,** Verneuil. Analyse spectrale des poudres non conductrices. — **Terenin, A. N.,** Leningrad. Spectroscopie Infrarouge des Molécules Adsorbées sur Verre Poreux. — **Groenewege, M. P.,** und **H. A. van Vucht,** Geleen, Niederlande. Analytische Anwendungen des nahen Infrarots unter Zuhilfenahme des Beckmanschen UV-Spektrophotometers. — **Schauenstein, E.,** Graz. Spektrographische Messung der Dissoziationskonstante bei hochpolymeren Stoffen. — **Bayzer, H.,** und **E. Schauenstein,** Graz. Über die quantitative Berücksichtigung der Tyndallabsorption im UV-Absorptionsspektrum von Proteinen. — **Derkosch, J.,** und **F. X. Mayer,** Wien. Über den Nachweis und die Bestimmung des Schädlingsbekämpfungsmittels E 605 in der gerichtlichen Chemie. — **Tuomikoski, P.,** Helsinki. Das Dipolmoment des Pyrrolmoleküls in der Wasserstoffbrücke. — **Bak, B., Lise Hansen** and **J. Rastrup-Andersen,** Copenhagen. Microwave Spectra of Deuterated Pyridines and the Structure of Pyridine. — **Robert, L.,** et **J. Favre,** Rueil-Malmaison. Spectres infra-rouge des gels de savons métalliques dans les liquides organiques. — **Jaschek, W.,** Wien. Prüfung von Beugungsgittern

Fortsetzung auf der IV. Umschlagseite

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Breitenbach, J. W. und **A. Schindler.** Beeinflussung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Kettenübertragung bei der Polymerisation des flüssigen Vinylchlorids 437
Engelbrecht, A., A. Aignesberger und **E. Hayek.** Über eine einfache Darstellungsweise von Arsentrifluorid und eine Molekülverbindung mit Schwefeltrioxyd 470
Feigl, F. und **Cl. Costa Neto.** Zum Nachweis der Oxyde von Molybdän, Wolfram und Vanadin 336
Frank, H. P. und **H. Mark.** Osmotischer Druck in reagierenden polymeren Lösungen 367
Groß, P. und **F. Kahn.** Über die Beeinflussung der Löslichkeit von Elektrolyten durch Nichtelektrolyte 371
Himpan, J. Die definitive Form der neuen thermischen Zustandsgleichung: praktische Anwendungen 491
Ivekovič, H. nnd **V. Polak.** Konduktometrische Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl 485
Kratky, O., A. Sekora und **I. Pilz,** Über Bildung und Stabilität der beiden Modifikationen von Naturseide 379
Luft, N. W. Über die Dissoziationsenergien von S—S-Bindungen und verwandte Probleme 474
Luft, N. W. Die Konfiguration des H_2O_2-Moleküls. (Kurze Mitt.) 528
Maschka, A. und **G. Müller.** Modellversuche zum Standölprozeß 397
Parthé, E., H. Nowotny und **H. Schmid.** Strukturuntersuchungen an Siliziden 385
Redlich, O. Neuere Untersuchungen über die Dissoziation der starken Elektrolyte 329
Schurz, J. Die Darstellung der Strukturviskosität von verdünnten Lösungen 454
Schwab, G.-M. und **S. Caramanos.** Zur Kenntnis der Kjeldahl-Reaktion III 341
Seyhan, M. Über koordinativ ungesättigte Nickelkomplexe der Formazylreihe. (Kurze Mitt.) 545
Tompa, H. Assoziation in Lösungen: viskosimetrische Untersuchung von Polypeptidlösungen in apolaren Lösungsmitteln 348
Tompa, H. Über die Reaktion von polymeren Asparaginsäuremethylester mit Aminen. (Kurze Mitt.) 542
Wagner, G. und **A. Pelz.** Ein experimenteller Beitrag zum Problem der Isotopentrennung auf chemischem Wege. II 414
Weisz, H. Die Schäden am gotischen Taufbecken in der Stadtpfarrkirche zu Steyr 426
Wollrab, F. und **A. Maschka.** Die Schwingungsspektren von Monochlor- und Monobromcyclohexan. (Kurze Mitt.) 539

Organische Chemie und Biochemie.

Billek, G. Eine neue Variante der Synthese der 2,3-^{14}C-Bernsteinsäure 502
Drahowzal, F., H. König und **H. Pöll.** Über „individuelle" Grignard-Verbindungen 419
Galinovsky, F. und **H. Langer.** Synthese des 1,3-Diaza-adamantans und des Bispidins 449
Karrer, K., E. Broda, R. Stark, O. Hromatka und **W. Zischka.** Stoffwechselversuche mit radioaktiv markiertem Echtgelb 444
Lock, G. Über die Synthese von 3-Fluor-4-oxy-phenylessigsäure 511
Prey, V., E. Waldmann und **H. Berbalk.** Zur Kenntnis der Brenztraubensäure. II. Mitt. 408

Fortsetzung auf der IV. Umschlagseite

FILED IN STACKS

Fortsetzung von der III. Umschlagseite

Seite

Riemschneider, R. und E. Scheppler. Zur Chemie von Polyhalocyclohexanen. Mitt. XLI. (Kurze Mitt.) 548
Wessely, F. und **J. Kotlan.** Über die Photodimerisierung von Furocumarinen und das Sphondylin 430
Ziegler, E. und **H. Junek.** Zur Chemie des 4-Oxy-cumarins. II. Mitt. ... 506
Zigeuner, G., R. Pitter und **K. Voglar.** Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. XIII. Mitt 517
Zigeuner, G. und **R. Pitter.** Studien auf dem Gebiete der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. XIV. Mitt 524

SPRINGER-VERLAG IN WIEN I

Fortsetzung von S. 552

nach dem Phasenkontrastverfahren. — **Junkes, J.,** und **E. W. Salpeter,** Castel Gandolfo. Ein Schnellregistrierphotometer zur Auswertung von Spektralaufnahmen. — **Rientsma, L. M.,** und **J. B. Westerdijk,** Delft, Holland. Ein einfaches optisches „Memory System" für Einzelstrahl-Spektrophotometer. — **Milazzo, G.,** Rom. Über eine Wasserstoffentladungsröhre mittelgroßer Leistung. — **Cannon, C. G.,** Pontypool, England. The Interactions and Structure of the —CONH— group in Amides and Polyamides. — **Schurz, J.,** Graz. Die UV-Absorption der stabilisierten Xanthogenatgruppe. — **Hasler, M. F., E. Davidson, H. Orr** and **Wm. H. Barry,** Lausanne. The New Universal Emission Quantometer and its Application. — **Winkler, G.,** Chippis, Schweiz. Die quantometrische Analyse von Leichtmetallen. — **Menzies, A. C.,** and **J. Skinner,** London. Recent Advances in Direct Reading Spectroscopic Analysis. — **Schorygin, P., L. Kuzina** und **L. Ositjanskaja,** Moskau. Untersuchungen über die Intensität der Ramanlinien. — **Hannick, A., A. Hans** et **M. Lacomble,** Liège. Résultats pratiques de contrôle de fabrication obtenus à l'aide l'appareillage d'analyse directe de Radio-Synthèse. Utilisation du fasceau réfléchi par le réseau (ordre zéro) comme référence. — **Breckpot, R.,** et **Z. Hainski,** Louvain, Belgique. Détermination spectrale du phosphore et du carbone dans les aciers par la méthode de profilage. — **Marti, W.,** Winterthur, Schweiz. Messung des Intensitätsverlaufes der Bezugslinien für die Analyse der Legierungen mit Eisen-, Nickel- oder Kobaltbasis. — **Calker, J. van,** Münster, Westf. Stroboskopische Untersuchungen über den zeitlichen Aufbau, die optische Absorption und das Nachleuchten gesteuerter Funkenentladungen. — **Regler, F.,** Wien. Fluoreszenzspektroskopie mit Röntgenstrahlen. — **Herglotz, H.,** Wien. Neue Wege und Ergebnisse der Röntgenspektroskopie. — **Lüscher, E.,** Lausanne. Anwendung des Röntgenstrahlen-Quantometers in der Analyse. — **Addink, N. W. H.,** Eindhoven. Leitprobenfreie Verfahren. — **Hansen, G.,** Oberkochen, Württ. Vergleich der Leistung von Auge, photographischer Schicht und elektrischen Strahlungsempfängern bei spektralphotometrischen Arbeiten. — **Milazzo, G.,** Rom. Kritische Gegenüberstellung photographischer und photoelektrischer Apparate und Methoden der Absorptionsspektroskopie. — **Kienitz, H.,** Ludwigshafen, Rh. IR- und Ramanspektroskopie als analytische Hilfsmittel. — **Spitzy, K. H.,** Wien. Neuere spektroskopische Geräte. — **Svejda, H.,** Wien. Aus J. M. Eders wissenschaftlichem Vermächtnis. — Diskussionsbemerkungen am Ende der meisten Referate. — Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften. — Buchbesprechungen.

Österreichische Chemiker-Zeitung. Begründet im Jahre 1887 von *H. Heger.* Organ des Vereines Österreichischer Chemiker und der Chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien. Fachbeirat: *F. Böck,* Wien; *K. Büche,* Treibach; *L. Ebert,* Wien; *A. Klemenc,* Wien; *H. Lieb,* Graz; *R. Mitsche,* Leoben; *F. Patat,* Hannover; *F. Wessely,* Wien. Schriftleiter: O. Brunner in Wien. *Jährlich erscheinen 12 Doppelhefte.* 1955: 56. Jahrgang. Jahresbezugspreis zuzüglich Versandspesen:

S 228.—, DM 40.—, $ 9.50, sfr. 41.20

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria